

540,974

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/070094 A1(51) 国際特許分類⁷: D01F 9/127, 9/133, C01B 31/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015172

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-30096 2003 年 2 月 6 日 (06.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤岡 祐一 (FUJIOKA, Yuichi) [JP/JP]; 〒851-0392 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号三菱重工業株式会社長崎研究所内 Nagasaki (JP). 瀬戸口 稔彦 (SETOGUCHI, Toshihiko) [JP/JP]; 〒851-0392 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号三菱重工業株式会社長崎研究所内 Nagasaki (JP). 末永 和也 (SUENAGA, Kazuya) [JP/JP]; 〒851-0392 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号三菱重工業株式会社長崎研究所内 Nagasaki (JP). 三木 晋 (MIKI, Susumu) [JP/JP]; 〒652-8585 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号三菱重工業株式会社神戸造船所内 Hyogo (JP).

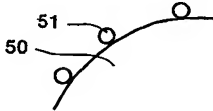
(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関三丁目2番6号東京倶楽部ビルディング Tokyo (JP).

[続葉有]

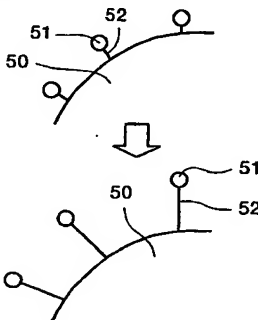
(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING CARBON NANOFIBERS

(54) 発明の名称: カーボンナノファイバの製造方法及び装置

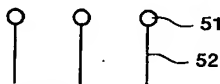
(a) 緻密性微粒子に触媒を担持



(b) 触媒作用でカーボンナノファイバが成長



- (a)...CATALYST IS CARRIED BY CONSOLIDATED MICROPARTICLES
 (b)...CARBON NANOFIBERS GROW BY CATALYTIC ACTION
 (c)...CARBON NANOFIBERS ARE SEPARATED FROM CONSOLIDATED MICROPARTICLES BY PHYSICAL OR CHEMICAL ACTION
 (d)...CATALYST IS DISSOLVED BY ACID DISSOLUTION

(c) 物理的又は化学的作用により
カーボンナノファイバを緻密性微粒子から分離

(d) 酸溶解により触媒を溶解



(57) Abstract: An apparatus for producing carbon nanofibers comprises a reaction device (12) for supplying a carbon material (11) and microparticles (50) and allowing carbon nanofibers (52) to grow on the surfaces of the microparticles (50), a heating device (20) for heating the reaction device (12), a recovery line (23) for recovering the microparticles on which the carbon nanofibers have grown, and a carbon nanofiber separation device (24) for separating the carbon nanofibers (52) from the microparticles recovered.

(57) 要約: 炭素原料 (11) と微粒子 (50) とを供給し、前記微粒子 (50) の表面にカーボンナノファイバを成長させる反応装置 (12) と、前記反応装置 12 を加熱する加熱装置 (20) と、前記カーボンナノファイバが成長した微粒子を反応装置から回収する回収ライン (23) と、該回収されたカーボンナノファイバが成長した微粒子からカーボンナノファイバ (52) を分離するカーボンナノファイバ分離装置 (24) と、を具備する。

WO 2004/070094 A1



(81) 指定国 (国内): KR, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

カーボンナノファイバの製造方法及び装置

5 技術分野

この発明は、カーボンナノファイバの製造方法及び装置に関する。

背景技術

10 カーボンナノチューブは、黒鉛（グラファイト）シートが円筒状に閉じた構造を有するチューブ状の炭素多面体である。このカーボンナノチューブには、黒鉛シートが円筒状に閉じた多層構造を有する多層ナノチューブと、黒鉛シートが円筒状に閉じた単層構造を有する単層ナノチューブとがある。

一方の多層ナノチューブは、1991年に飯島により発見された。すなわち、アーク放電法の陰極に堆積した炭素の塊の中に、多層ナノチューブが存在することが発見された（S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)）。その後、多層ナノチューブの研究が積極的になされ、近年は多層ナノチューブを多量に合成できるまでにもなった。

これに対して、単層ナノチューブは概ね0.4～100ナノメートル（nm）程度の内径を有しており、その合成は、1993年に飯島とIBMのグループにより同時に報告された。単層ナノチューブの電子状態は理論的に予測されており、ラセンの巻き方により電子物性が金属的性質から半導体的性質まで変化すると考えられている。従って、このような単層ナノチューブは、未来の電子材料として有望視されている。

25 単層ナノチューブのその他の用途としては、ナノエレクトロニクス材料、電界電子放出エミッタ、高指向性放射源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、水素貯蔵材等が考えられている。また、表面の官能基化、金属被覆、異物質内包により、単層ナノチューブの用途はさらに広がると考えられている。

従来、上述した単層ナノチューブは、鉄、コバルト、ニッケル、ランタン等の金属を陽極の炭素棒に混入し、アーク放電を行うことにより製造されている（特許文献1）。

このアーク放電による製造方法では、生成物中に、単層ナノチューブの他、多層ナノチューブ、黒鉛、アモルファスカーボンが混在し、収率が低いだけでなく、単層ナノチューブの糸径・糸長にもばらつきがあり、糸径・糸長の比較的揃った単層ナノチューブを高収率で製造することは困難であった。

なお、カーボンナノチューブの製造方法としては、上述したアーク法その他、気相熱分解法、レーザー昇華法、凝縮相の電解法などが提案されている（例えば特開平06-280116号公報、特許3100962号公報、特公表2001-520615号公報、特開2001-139317号公報等）。

しかしながら、これらの文献等の開示する製造方法はいずれも実験室又は小規模レベルの製造方法であり、特に炭素材料の収率が低い、という問題がある。

また、上述した方法では、連続して製造することができないなど、安定した大量生産を行うことは困難であった。

一方、近年ナノ単位の炭素材料（いわゆるカーボンナノファイバ）は多方面において、その有用性が囑望され、工業的に大量製造ができることが望まれている。

本発明は、前記問題に鑑み、簡易な方法によって効率的にナノ単位の炭素材料を製造することができるカーボンナノファイバの製造方法及び装置を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明の目的は、少なくとも上述の課題を解決するものである。

本発明のカーボンナノファイバの製造方法は、微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、前記微粒子及びカーボンナノファイバの成長した微粒子を回収し、物理的手段又は化学的手段により、カーボンナノファイバを微粒子表面から分離し、カーボンナノファイバを回収することを特徴とする。

また、カーボンナノファイバの製造装置は、炭素原料と微粒子とを供給し、前記微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させる反応装置と、前記反応装置を加熱する加熱装置と、前記カーボンナノファイバが成長した微粒子を反応装置から回収する回収ラインと、該回収されたカーボンナノファイバが成長した微粒子からカーボンナノファイバを分離するカーボンナノファイバ分離装置と、を具備することを特徴とする。

以上述べたことと、本発明のその他の目的、特徴、利点を、以下の発明の詳細な説明から明らかにする。

10 図面の簡単な説明

第1図は、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの成長の模式図である。第2図は、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの成長の他の模式図である。第3図は、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの物理的分離工程の概要図である。第4図は、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの化学的分離工程の概要図である。第5図は、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの製造工程の概要図である。第6図は、本実施の形態にかかる微粒子に触媒を付着する製造工程の概要図である。第7図は、本実施の形態にかかる微粒子に触媒を付着する他の製造工程の概要図である。第8図は、本実施の形態にかかる微粒子に担持した触媒を再利用する工程の概要図である。第9図は、本実施の形態にかかる微粒子に担持した触媒を再利用する工程の他の概要図である。第10図は、本実施の形態にかかる微粒子に担持した触媒を再利用する工程の他の概要図である。第11図は、本実施の形態にかかる流動層反応方式の概略図である。第12図は、本実施の形態にかかる移動層反応方式の概略図である。第13図は、本実施の形態にかかる固定層反応方式の概略図である。第14図は、本実施の形態にかかる気流層反応方式の概略図である。第15図は、本実施の形態にかかる他の気流層反応方式の概略図である。第16図は、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの製造装置の概略図である。第17図は、本実施の形態にかかる

他のカーボンナノファイバの製造装置の概略図である。第18図は、本実施の形態にかかる流動条件の異なる流動層反応方式の概略図である。第19図は、本実施の形態にかかる流動条件の異なる他の流動層反応方式の概略図である。第20図は、本実施の形態にかかる流動条件の異なる他の流動層反応方式の概略図である。第21図は、本実施の形態にかかる流動条件の異なる他の流動層反応方式の概略図である。第22図は、カーボンナノファイバの剥離の状態を示す模式図である。第23図は、本実施の形態にかかる他の流動層反応装置の概略図である。第24図は、本実施の形態にかかる他の流動層反応装置の概略図である。第25図は、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの剥離工程図である。第26図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第27図は、触媒と流動材とから触媒担持流動材とする過程を示す図である。第28図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第29図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第30図は、カーボンナノファイバの精製過程の概略を示す図である。第31図は、カーボンナノファイバの精製を示す模式図である。第32図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第33図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第34図は、本実施の形態にかかるフリーボード部の一部概略図である。第35図は、仕切部材の概略図である。第36図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第37図は、流動材分離装置の概略図である。第38図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第39図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第40図は、流動材の粒径と流速との関係を示す図である。第41図は、流動材の粒径と流速との関係を示す図である。第42図は、流動材の粒径と流速との関係を示す図である。第43図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第44図は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。第45図

は、本実施の形態にかかる他のカーボンナノファイバ製造装置の概略図である。
第46図は、粒子の流動化と層密度の変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- 5 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。なお、この実施の形態により本発明が限定されるものではない。

本発明のカーボンナノファイバの製造装置及び製造方法を添付する図面とともに示す以下の実施形態に基づき説明する。

- 10 第1図は本実施の形態にかかる微粒子のカーボンナノファイバが成長する状態を示す模式図である。第1図(a)は、微粒子50の表面に触媒51を担持させている状態図である。第1図(b)は、触媒作用によりカーボンナノファイバ52が成長する状態図である。第1図(c)は、物理的又は化学的作用によりカーボンナノファイバを微粒子50から分離する状態図である。第1図(d)は、酸溶解により触媒51を溶解させ、カーボンナノファイバを得る状態図である。

- 15 本発明のカーボンナノファイバの製造方法は、微粒子50の表面にカーボンナノファイバ52を成長させ、前記微粒子50及びカーボンナノファイバ52の成長した微粒子50を回収し、物理的（又は機械的）分離処理により、カーボンナノファイバ52を微粒子50の表面から分離し、カーボンナノファイバ52を回収するものである。

- 20 ここで、前記物理的分離処理とは、例えば第3図に示すようなボールミル54を用い、回転の際に生じる機械的な表面摩擦により、カーボンナノファイバが成長した微粒子55から当該カーボンナノファイバ52を分離する処理をいう。なお、第1図に示すように、微粒子50の表面にカーボンナノファイバ52が髭のように成長しているが、第3図の説明においては、便宜的に黒丸（符号55）で示している（以下、同様）。第3図中、符号54aは篩を図示する。
- 25

前記カーボンナノファイバの成長を促進するには触媒を用いることが好ましく、例えばNa, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, M

o, W, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt、又はLa, Ce, Pr等のランタノイド元素のうち的一种又は2種以上の組み合わせの金属、並びにそれらの酸化物、塩化物、又は硝酸塩を用いることができる。

前記遷移金属の合金としては、例えばCo-Mo系の触媒金属成分を挙げることが
5 ことができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

また、前記触媒にS成分として、例えばチオフェンをカーボンナノファイバ成長促進剤として添加するようにしてもよい。ここで、S成分を添加するのは、触媒の被毒作用を有すると共に、触媒の活性に適度に寄与すると考えられるからである。

10 また、前記カーボンナノファイバ52に付着している触媒51は酸洗浄等の触媒除去手法により除去するようにすればよい。

また、ボールミル以外のその他の物理的分離処理としては、例えば超音波振動装置等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

15 なお、第1図においては、微粒子50の表面に担持した触媒51を押し上げるようにカーボンナノファイバ52が成長しているが、カーボンナノファイバの成長はこれに限定されるものではなく、例えば第2図に示すように、担持した触媒51からカーボンナノファイバ52が成長するような場合もある。

この場合には、触媒部分51が剥離されることとなる。

20 本発明において、物理的分離処理においては、微粒子の空隙率が30%以下のものが好ましい。これは空隙率が30%を超える場合には、物理的分離処理において、多孔性が大きく、粒子表面の磨耗が進行すると共に、粒子内部に生成するカーボンナノファイバを物理的手法で分離回収することが困難となり、好ましくないからである。

25 また、本発明では、特に物理的分離処理によりカーボンナノファイバを分離する場合には、緻密性微粒子とするのが好ましい。ここで、緻密性微粒子とは、多孔性ではない高強度な微粒子のことをいう。より具体的には微粒子の空隙率が、10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは3~5%の範囲、より好ま

しくは1～3%の範囲とするのがよい。これは、空隙率が少ないほど、カーボンナノファイバの分離の際における微粒子の剥離を防止することができ、不純物である微粒子が存在しないカーボンナノファイバを得ることができるからである。

ここで、前記微粒子とは、ケイ砂、アルミノシリート、ゼオライト酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、石灰石、ドロマイト等のいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物、又は前記化合物のいずれか一種を主成分とすると共に該主成分が50重量%以上含むものとするのがよい。

特に、石灰石、ドロマイト或いはこれらの構成要素を含むものは、酸による分離処理に用いて好適である。

10 前記微粒子の粒度は特に限定されるものではないが、例えば0.02～20mmの範囲のもの、特に好適には、0.01～1.0mmの範囲とすることが好ましい。

前記微粒子の硬度は例えばモース硬度5以上、好ましくはモース硬度8以上（旧モース硬度）のものを用いることができる。これにより、カーボンナノファイバを分離する場合に微粒子の表面の剥離が防止され、カーボンナノファイバのみを単離することができる。

また、第22図（a）に示すような本発明の微粒子50の場合においては、表面のみからしかカーボンナノファイバ52が成長することがないので、カーボンナノファイバ52の分離が容易となる。

20 これに対し、第22図（b）に示すような多孔性微粒子80を用いた場合においては、多孔性表面の凹凸により、カーボンナノファイバ52を分離する際に、多孔性微粒子の表面と共にカーボンナノファイバ52を剥離し、多孔性微粒子が不純物となる結果純度が低いものとなる。

さらに、第22図（c）に示すような多孔性粒子80内部の多孔部81内にも触媒51が付着し、この触媒からカーボンナノファイバ52が成長する場合には、物理的分離処理のみでは、カーボンナノファイバのみを単離することができないので、当該部分全体（図中、一点鎖線で示す）を先ず、物理的处理で分離し、そ

の後、酸溶液等による化学的分離処理により溶解する必要がある、この化学的な溶解作業に手間と時間とがかかることになる。特に、硬度が軟らかい微粒子の場合には、剥離の際に多量の微粒子が剥離し、不純物量が増大することになる。

5 このように、高強度で多孔性でない緻密性微粒子を用いることで、物理的分離処理においては、微粒子自体の磨耗が少なく、触媒の量も少なくすることができる。

また、磨耗により分離が容易であり、生成物中の不純物が極めて少ないものとなり、純度の高いカーボンナノファイバを得ることができる。

10 このように、緻密性微粒子を用いて、カーボンナノファイバを製造し、物理的分離処理で分離を行うと、不純物が5%以下のカーボンナノファイバを得ることができるが、多孔性微粒子を用いた場合では、40～70%の不純物が含有するカーボンナノファイバしか得ることができなかった。

また、緻密微粒子とすることにより硬度が高いため、物理的分離処理においては剥離することがなく、再利用が効率的である。

15 第4図は化学的分離方法の説明図である。第4図に示すように、化学的分離方法によるカーボンナノファイバの製造方法は、微粒子50の表面にカーボンナノファイバ52を成長させ、前記微粒子及びカーボンナノファイバの成長した微粒子55を回収し、酸溶液56を用いた化学的手段により、カーボンナノファイバ52を微粒子50の表面から分離し、カーボンナノファイバ52を回収するものである。

20 ここで、化学的分離方法による酸溶液56は、例えば塩酸、硝酸、フッ酸等の酸溶液を挙げることができる。また、そのpHは、4.5以下、好適には4.0以下、さらに好適には3.5以下とするのが好ましい。

25 酸溶液による化学的分離処理は、第2図に示すように、微粒子50に担持された触媒51からカーボンナノファイバ52が成長する場合において、触媒51を溶解することで、カーボンナノファイバ52を分離するようにしている。しかしながら、第22図(a)に示すような、微粒子表面からカーボンナノファイバ5

2が触媒51を押し上げるように成長するような場合においても、微粒子50とカーボンナノファイバ52との境界面に酸が作用して、カーボンナノファイバが分離することとなる。

そして、本発明では、第5図に示すように、前記カーボンナノファイバ52を
5 分離した微粒子50は反応に再利用することができる。なお、一部ロスし分については、微粒子50を更に補充するようにすればよい。

また、触媒51を微粒子50に担持させる方法としては、特に限定されるものではないが、第6図又は第7図に示すような方法がある。

10 先ず、第6図に示すように、微粒子50への触媒51の付着は、触媒担持槽60内に微粒子50を充填又は微粒子供給装置により供給するようにしておき、触媒含有液62を噴霧手段63から噴霧させ、微粒子50の表面に触媒51を担持するようにすればよい。なお、触媒担持槽60内には流動ガス64を下部から供給し、微粒子50を流動状態とさせることにより、その表面に触媒を効率よく付着させるようにしている。

15 また、第7図に示すように、ロータリーキルン66内に触媒含有液62を噴霧する噴霧手段63を設け、微粒子50を回転させつつ触媒51を付着するようにしてもよい。

また、第8図に示すように、微粒子50の表面に触媒51を介してカーボンナノファイバ52を成長させ、前記微粒子及びカーボンナノファイバの成長した微
20 粒子55を回収し、酸溶液56を用いた化学的分離処理により、カーボンナノファイバ52を微粒子50の表面から分離し、カーボンナノファイバ52を回収し、酸溶液に溶解した触媒溶液58を再利用するようにしている。なお、一部ロスし分については、補充をするようにすればよい。

すなわち、微粒子50はその粒径が大きいので、酸溶液56中に浮遊している
25 カーボンナノファイバ52が通過するような網目の篩で、分離させ、その後カーボンナノファイバ52を酸溶液56から分離するようにしている。酸処理後に分離された微粒子は再度触媒を担持させて次のカーボンナノファイバの製造に再利

用することとなる。また、酸溶液 56 中の触媒は、再度微粒子 50 に担持させることで再利用することができる。

また、この際、微粒子 50 を酸溶解性の良好なものとするので、触媒 51 のみならず微粒子 50 も溶解処理し、カーボンナノファイバ 52 のみを酸溶液中に
5 存在させるようにしてもよい。

この様子を第 9 図に示す。第 9 図に示すように、触媒と微粒子とを溶解させた触媒・微粒子溶解溶液 59 中に存在しているカーボンナノファイバ 52 を除いた後、ロス分の触媒と微粒子を補充する。次いで、該触媒・微粒子溶解液 59 を乾燥させる。この際、加熱・焼成し、粘性造粒物を得た後、所望粒径の微粒子 50 と
10 する。その後、還元性雰囲気下とすることで、触媒成分を微粒子表面に担持させる。この触媒を担持した微粒子を再度カーボンナノファイバの製造に利用する。

また、第 10 図に示すように、触媒と微粒子とを溶解させた触媒・微粒子溶解溶液 59 中に存在しているカーボンナノファイバ 52 を除いた後、触媒溶解溶液 59 a 及び微粒子溶解溶液 59 b の分離処理を行う。この分離処理は例えば溶解
15 度積を用いた pH の差による分離処理や、イオン交換膜による分離処理を挙げることができる。

各々分離された触媒溶解溶液 59 a からの触媒と微粒子溶解溶液 59 b からの微粒子は各々ロス分を追加して再生処理を行う。この触媒合成処理は、例えば 120℃で数時間の乾燥処理、700～800℃の高温焼成処理、又は水素還元処理による触媒のメタル化処理等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、微粒子溶解溶液 59 b からは、加熱・焼成し、粘性造粒物を
20 得た後、所望粒径の微粒子 50 とする。

ここで、カーボンナノファイバの反応方法としては、特に限定されるものではないが、例えば第 11 図乃至第 15 図に製造方式の例示を示す。例えば第 11 図
25 に示す場合は、流動炉 71 の内部に流動材である微粒子 50 を入れて流動させ、原料ガス 72 を下部から入れて上方から抜き出し反応を行う流動層方式のカーボンナノファイバの製造方法である。また、循環流動層形式としてもよい。第 12

図に示す場合は、移動層炉 7 3 内に微粒子 5 0 を充填し、微粒子を徐々に投入すると共にその一部を抜き出すと共に、原料ガス 7 2 を下部から入れて上方から抜き出し反応を行う移動層方式のカーボンナノファイバの製造方法である。第 1 3 図に示す場合は、固定層炉 7 4 内に原料ガス 7 2 を下部から入れて上方から抜き出し反応を行う固定層方式のカーボンナノファイバの製造方法である。第 1 4 図に示す場合は、気相反応炉 7 5 の一端から原料ガス 7 2 と共に、微粒子 5 0 を投入し、反応を行い、他端で反応物を回収する気流層方式のカーボンナノファイバの製造方法である。この際、触媒は微粒子に予め担持するようにしてもよいし、又は触媒を別途投入するようにしてもよく、触媒の投入方法は特に限定されるものではない。

また、第 1 5 図に示すように、内部に供給する微粒子 5 0 を予熱炉 7 6 で予熱し、その後加熱装置 7 7 を有する気相反応炉 7 5 内に供給することで、予熱された微粒子の熱容量により反応温度の均一性を図り、反応を適切に行うようにしてもよい。

次に、第 1 6 図にカーボンナノファイバを製造するカーボンナノファイバ製造装置の具体例を示す。第 1 6 図に示すように、カーボンナノファイバの製造装置は、内部に流動材である触媒 5 1 を担持した微粒子 5 0 を充填した流動層反応部 1 2 と、原料ガスである炭素原料 1 3 を前記流動層反応部 1 2 内に供給する原料供給装置 1 4 と、触媒 5 1 を担持した微粒子 5 0 を前記流動層反応部 1 2 内に供給する触媒担持微粒子供給装置 1 6 と、前記流動層反応部 1 2 内の流動材である微粒子が飛散及び流下する空間を有するフリーボード部 1 7 と、前記流動層反応部 1 2 に導入し、内部の流動材 1 1 を流動させる流動ガス 1 8 を供給する流動ガス供給装置 1 9 と、流動層反応部 1 2 を加熱する加熱装置 2 0 と、該フリーボード部 1 7 から飛散されたカーボンナノファイバ 5 2 及び微粒子 5 0 を回収する回収ライン 2 3 と、回収ライン 2 3 で回収された微粒子 5 0 とカーボンナノファイバ 5 2 とを分離する分離装置 2 4 と、カーボンナノファイバ 5 2 に付着している触媒を除去する精製手段 2 7 とを具備するものである。

前記流動層反応部 1 2 の流動床反応形式には気泡型流動層型と噴流型流動層型とがあるが、本発明ではいずれのものを用いてもよい。

本実施の形態では、流動層反応部 1 2 とフリーボード部 1 7 とから流動層反応器 2 5 を構成している。また、フリーボード部 1 7 は、流動層反応部 1 2 よりも
5 その流路断面積の大きいものが好ましい。

前記炭素材料供給装置 1 4 より供給される炭素原料 1 3 は、炭素を含有する化合物であれば、いずれのものでもよく、例えば CO、CO₂ の他、メタン、エタン、プロパン及びヘキサンなどのアルカン類、エチレン、プロピレン及びアセチレン等の不飽和有機化合物、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物、ポリエチレン、
10 ポリプロピレン等の高分子材料、又は石油や石炭（石炭転換ガスを含む）等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、C、H の他に S 成分や Cl 成分を含有する有機化合物を用いるようにしてもよい。

この炭素原料 1 3 は、流動層反応部 1 2 内にガス状態で供給し、流動材である微粒子 5 0 による攪拌により均一な反応が行われ、カーボンナノファイバを成長
15 させている。この際、所定の流動条件となるように、別途流動ガスとして流動ガス供給装置 1 9 により不活性ガスを流動層反応部 1 7 内に導入している。

前記触媒の供給は、予め触媒を微粒子の表面に担持させておく以外に、炭素原料 1 3 に触媒 5 1 を溶解して液体状態で反応装置内に供給するようにしてもよい。この場合には、触媒担持微粒子供給装置 1 6 は単に微粒子 5 0 の供給装置とし、
20 原料供給装置 1 4 を触媒が液体状態で供給する手段とすればよい。

また、触媒を固体状又はガス状態で反応装置内に供給するようにしてもよい。この場合には、触媒供給装置を別途設けるようにすればよい。

そして、300℃から1300℃の温度範囲、より好ましくは400℃から1200℃の温度範囲とし、ベンゼン等の炭素原料を水素分圧0%乃至90%の混合ガス中で一定時間触媒に接触することによってカーボンファイバを合成している。
25

前記分離装置 2 4 としてサイクロン以外には、例えばバグフィルタ、セラミッ

クフィルタ、篩等の公知の分離装置を用いることができる。

また、分離装置 24 で分離されたカーボンナノファイバ 22 は、付着した触媒を分離する精製手段 27 により、カーボンナノファイバ純品として回収するようにしている。前記精製手段 27 としては、例えばバグフィルタ等の公知の濾過手段を用いることができる。

このように、流動層反応装置において、触媒を担持した微粒子を流動材として用い、該微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、前記カーボンナノファイバの成長と同時に微粒子同士の衝突により、カーボンナノファイバを分離させ、カーボンナノファイバを製品として回収することができる。

また、流動層反応部 12 に触媒 51 を別途供給するようにしてもよい。これにより、微粒子に担持した以上に触媒が存在することとなり、反応効率の向上を図ることができる。

ここで、他のカーボンナノファイバの製造装置の概略を第 26 図に示す。この実施の形態の装置は流動層反応部 12 に供給する触媒を担持した微粒子を予め触媒担持装置にて調整し、それを流動層反応部 12 に供給するようにしたものである。なお、第 16 図に示すカーボンナノファイバの製造装置と同一の部材については同一の符号を付してその説明を省略する。

第 26 図に示すように、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの製造装置は、流動材 11 に触媒 12 を担持する触媒担持装置 60 と、前記触媒担持装置 13 において得られた触媒 12 を担持してなる触媒担持流動材 14 及び炭素原料 13 を供給し、カーボンナノファイバを製造する流動層反応部 17 と、該流動層反応部 17 と連通し、流動層反応部内の流動材が飛散及び流下する空間を有するフリーボード部 18 と、前記流動層反応部 17 に導入し、触媒担持流動材 14 を流動させる流動ガス 19 を供給する流動ガス供給装置 20 と、流動層反応部 17 を加熱する加熱装置 21 と、該フリーボード部 18 から飛散されたカーボンナノファイバが成長した触媒担持流動材を回収する回収ライン 23 と、回収ライン 23 で回収された流動材からカーボンナノファイバ 52 を分離する分離装置 25 で

あるサイクロンとを具備するものである。

前記触媒担持装置 60 は、担持槽本体 61 内に流動材 11 を供給する流動材供給装置 62 と、担持槽本体 61 内に供給された流動材 11 に触媒 12 を噴霧する噴霧手段 63 とを具備するものである。

5 第 27 図に担持装置 60 において、触媒が流動材に担持される様子の模式図を示す。第 26 図及び 27 に示すように、溶媒 65 に分散された金属成分 66 からなる触媒 51 を、別途流動材供給装置 62 により供給された流動材 11 に対して噴霧手段 63 から噴霧することで触媒 51 が担持された触媒持流動材 67 を得るようにしている。

10 また、分離装置 25 であるサイクロンで分離された流動材 22 に担持された触媒 12 に成長したカーボンナノファイバ 52 は、別途設けた分離装置 68 によりカーボンナノファイバ 52 と金属成分 66 と流動材 11 とに分離されている。分離された金属成分 66 は再度触媒の原料に再利用している。

15 このように、本実施の形態では、触媒 51 を予め流動材 11 に担持して触媒担持流動材 14 とすることで、流動層反応部 17 に供給するようにしているので、流動層内において、炭素原料と均一に反応することができ、安定してカーボンナノファイバ 24 を製造することができる。

20 また、第 17 図に示すように、前記流動層反応部 12 内を加圧する加圧手段 21 を設けることにより、内部を加圧条件とするようにしてもよい。前記流動層反応部 12 を加圧条件とすることで、反応効率が向上し、カーボンナノファイバの製造効率も向上させることができる。

前記加圧手段 21 としては、例えば液化窒素を上げることができ、調圧弁 28 及び気化器 29 により、流動材供給装置 26、原料供給装置 14、流動ガス供給装置 19 及び触媒担持粒子供給装置 16 を加圧している。

25 加圧条件としては、0.01MPa 以上、好ましくは 0.5MPa、より好ましくは 2MPa とするのが好ましい。また、上限としては、3MPa とするのがよい。これは、0.01MPa 以上とすることで、高速反応速度となる結果、反

応効率が向上することができる。また、加圧条件により、カーボンナノファイバの析出条件を制御することができる。なお、3 MPaを超える場合には、装置及び周辺機器の耐圧基準が高くなり、製造単価が高くなるので、好ましくない。このように、流動層反応部12内を加圧条件とすることで、反応効率を向上させることができる。

また、第18図に示すように、流動層反応部12に供給する流動ガス18の流速を時間によって変化させて第1の反応条件では緩やかな流動層とし、第2の反応条件では激しい流動層として反応条件を異なるようにしてもよい。

これにより一定時間は、緩やかな流動層で滞留させて反応を進行させた後、激しい流動層に移動させて、急速な流速の流動ガス18により激しく微粒子が攪拌させ、粒子同士が磨耗することにより、微粒子の表面に生成したカーボンナノファイバ52を分離させて、生成物32として外部へ排出ガス33と共に、排出させ、カーボンナノファイバを回収するようにしてもよい。

ここで、緩やかな流動層で反応させる条件としては、第44図に示すように、例えば粒径が50～60 μm の場合、0.002～0.04 m/s程度の均一相流動化から気泡流動化の低流速側の領域の流速をいい、激しい流動層で反応させる条件としては、0.1～1.0 m/s程度の乱流流動化から気泡流動化の高流速側の流速をいう。

また、第19図に示すように、流動層反応部12内を仕切り部材31により二分割し、流動ガス18の流速を変化させて一方を緩やかな流動層12Aと、他方を激しい流動層12Bとして反応条件を異なるようにしてもよい。これにより一定時間緩やかな流動層12Aで滞留させて反応を進行させた後、激しい流動層12Bに移動させて、急速な流速の流動ガス18により激しく微粒子が攪拌され、粒子同士が磨耗することにより、微粒子の表面に生成したカーボンナノファイバ52を分離させて、生成物32として外部へ排出ガス33と共に、排出させ、カーボンナノファイバ52を回収するようにしてもよい。

また、第20図に示すように、流動層反応部12内を複数に分割する仕切り板

4 1 A～4 1 Hを設け、各流動層内の微粒子の滞留時間分布を小さくするようにしてもよい。

また、第21図に示すように、複数の流動層反応器25A～25Dを設け、各流動層反応部12から反応した粒子を徐々に抜き出し、粒子滞留時間分布を小さくするようにしてもよい。なお、流動層反応器25Dからは炉底部から抜き出すようにしている。

そして、各流動層反応器からの生成物32と排ガス33とを個別に回収し、カーボンナノファイバを精製するようにしている。

また、第23図に示すように、前記触媒とは粒子の形状、大きさ、材質が異なるカーボンナノファイバ剥離用添加粒子91を流動層反応部12内に投入し、これによりカーボンナノファイバを分離するようにしてもよい。

前記剥離用添加粒子91は、触媒とは形状が同じだが直径が異なるもの、形状が異なるもの、材質が異なるもの、粒径が異なるものを適宜組み合わせるようにすればよい。

例えば、触媒粒子の形状を球体とすると、添加粒子は立方体とするとよい。このようにすれば、粒子と粒子とが接触する際に、局所的な衝突で一部分に大きな衝撃が発生し、触媒粒子のカーボンナノファイバの剥離が促進されることになる。

また、例えば微粒子を高強度セラミックスとし、添加粒子91をステンレス製の円柱とするようにしてもよい。流動層反応部12内では、ステンレス円柱の添加粒子91がカーボンナノファイバに衝撃を与えて、剥離を促進し、一方、ステンレス円柱の添加粒子91は高強度セラミックスよりも軟らかいので、高強度セラミックスを磨耗させることがない。高強度セラミックスの寿命の向上と、流動層から飛散された粒子の中には、ステンレス製の薄片が多く含まれ、高強度セラミックスの薄片が少なくなり、飛散された粒子の中から酸処理等により容易にカーボンナノファイバ濃度を向上させることができる。

また、剥離用添加粒子として磁性材料（例えば、コバルト系合金材料）とすることで、磁力による分離によってカーボンナノファイバの純度を向上させること

もできる。

また、添加粒子として、微粒子とは粒径の小さなものを使用して流動層を形成し、触媒が付着した微粒子を流動層上部から供給し、大きな触媒粒子がゆっくりと沈降していく間に、カーボンナノファイバを成長させ、カーボンナノファイバを剥離させるようにすることもできる。相互の粒径の相違によって沈降時間を制御することができ、反応時間を調整することができる。

さらに、流動層反応部 1 2 の下端付近において、旋回流を形成させておき、カーボンナノファイバが成長した触媒粒子が沈降した際に、該旋回流の衝撃により、粒子同士の衝突を促進させ、カーボンナノファイバの剥離を促進させるようにしてもよい。旋回流の形成には接線方向から流動ガスを供給するようにすればよく、例えば旋回皿を流動層反応部 1 2 の下部側に形成するようにすればよい。

剥離用添加粒子を反応層内部に投入することにより、流動層反応において、磨耗促進を図ることができると共に、分離する際にステンレス製等の酸に溶解する添加粒子を用いることで、分離効率が高まりカーボンナノファイバの純度の向上を図ることができる。また、粒径を適宜変更することにより、流動層内部において触媒を担持した微粒子の滞留時間の制御が可能となり、任意に反応時間を制御することが可能となる。

また、添加粒子を磁性材料とすることにより、回収後において磁力による分離が可能となる。

また、第 2 4 図に示すように、流動層反応部 1 2 内に衝突部材であるじゃま板 9 2 を流動方向と直交する方向に設置することにより、流動時において衝突回数が増大し、カーボンナノファイバの剥離効率が向上する。

このじゃま板 9 2 は内部を加熱する伝熱管と兼用するようにしてもよい。

また、第 2 5 図に示すように、前記反応によってカーボンナノファイバの成長した微粒子 5 5 を回収し、それを酸溶液 5 6 によって酸洗浄し、その後、生成したカーボンナノファイバが溶解した酸溶液 5 6 に、カーボンナノファイバと親和性が高い官能基又は片方が親油性の官能基を有する添加剤 9 3 と常温で液体の有

機化合物 9 4 とを混合してなる有機化合物溶液 9 6 を添加し、前記添加剤 9 3 により取り囲まれたカーボンナノファイバ分散物 9 5 を有機化合物溶液 9 6 中に分散させ、その後、酸溶液 5 6 及びカーボンナノファイバが剥離された微粒子 5 0 を除去し、該カーボンナノファイバ分散物 9 5 を含む有機化合物溶液を加熱させて、添加物が集合してなるミセル粒子 9 7 として添加剤 9 3 とカーボンナノファイバ 5 2 とを分離し、その後、添加剤 9 3 及び有機溶媒 9 4 を回収することにより、カーボンナノファイバ 5 2 の純品を得るようにしてもよい。

前記カーボンナノファイバと親和性がよい官能基としては、多核芳香族官能基を有する化合物であることが好ましい。前記多核芳香族官能基を有する化合物としては、例えばアントラセン、ピレン、クリセンのいずれか 1 種またはこれらの混合物を挙げることができる。また、前記常温で液体の有機化合物としては、例えばノルマルヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロメタン等のいずれか一種又は二種以上の組み合わせを挙げることができる。

前記有機化合物とカーボンナノファイバとの親和性が温度条件により変化する添加剤を使用し、温度を上昇させることにより、添加剤とカーボンナノファイバとの親和力を失わせ、ミセル状となった添加剤 9 6 を有機溶媒 9 4 へ溶解させることにより、カーボンナノファイバを単離することができる。その後有機溶媒と添加物とを蒸発回収する。この結果、カーボンナノファイバを単離できると共に、添加物も回収することができ、該添加物は再利用に供することができる。

以上述べたように、本発明によれば、微粒子を用いてカーボンナノファイバを製造することにより、純度の高いカーボンナノファイバを効率よく且つ収率良く製造することができる。これにより、工業的な大量生産が可能となり、安価なカーボンナノファイバを製造することができる。

次に、流動層による反応装置において、触媒を個別に投入してカーボンナノファイバを製造する場合について第 2 8 図を参照して説明する。なお、第 1 6 図で

説明したカーボンナノファイバ製造装置と同一の部材には同一の符号を付してその説明は省略する。

第28図にカーボンナノファイバを製造する装置の他の一例を示す。

第28図に示すように、カーボンナノファイバの製造装置は、内部に流動材1
1を充填した流動層反応部12と、炭素原料13を前記流動層反応部12内に供
5 給する原料供給装置14と、触媒金属51を前記流動層反応部12内に供給する
触媒供給装置101と、前記流動層反応部12内の流動材11が飛散及び流下す
る空間を有するフリーボード部17と、前記流動層反応部12に導入し、内部の
流動材11を流動させる流動ガス18を供給する流動ガス供給装置19と、流動
10 層反応部12を加熱する加熱装置20と、前記流動層反応部12内を加圧する加
圧部102と、該フリーボード部17から飛散されたカーボンナノファイバ52
及び流動材11を回収する回収ライン23と、回収ライン23で回収された流動
材11とカーボンナノファイバ52とを分離する分離装置24とを具備するもの
である。第27図において、符号103は調圧弁、104は気化器を各々図示す
15 る。

前記加圧部102としては、例えば液化窒素を挙げることができ、気化器104により、流動材11を供給する流動材供給装置105、原料供給装置14、流動材ガス供給装置19及び触媒供給装置101を加圧している。前記加圧条件としては、0.5MPa以上、より好ましくは2MPaとするのが好ましい。

20 また、上限としては、3MPaとするのがよい。これは、加圧条件を0.5MPa以上とすることで、高速反応速度となる結果、反応効率が向上することができるからである。また、加圧条件を調整することにより、カーボンナノファイバの析出条件を制御することができる。なお、3MPaを超える場合には、装置及び周辺機器の耐圧基準が高くなり、製造単価が高くなるので、好ましくない。

25 そして、流動層反応部12内を加圧条件とすることで、反応効率を向上させることができる。

第29図に他のカーボンナノファイバを製造する装置の一例を示す。第29図

に示すように、カーボンナノファイバの製造装置は、第28図に示す装置において、前記流動層反応部12内にCOを供給するCO供給装置106を設けたものである。

前記得られたカーボンナノファイバ52はそれ単独で存在する場合には、精製
5 が必要とはならないが、流動材や反応部12の壁面に付着する場合があるので、
反応終了した後に、引き続き加圧手段21により加圧を続け、CO供給装置31
からCOを供給することで、第30図及び第31図に示すように、触媒51をFe(CO)₅として消失させ、カーボンナノファイバ52を精製している。

このようにカーボンナノファイバ52を分離させた状態としてから分離装置2
10 4で分離し、カーボンナノファイバ52と流動材11とを分離させ、そのままカーボンナノファイバ22が回収される。

前記精製条件は、少なくとも蒸気圧が0.01MPa(0.1気圧)以上の温度となるように温度制御するようにしている。前記温度条件としては、例えば温度Fe(CO)₅の沸点(102.5℃)に温度制御すればよく、望ましくは沸
15 点以上に保つことが望ましい。そのときの加圧条件は0.01~2.5MPa(0.1~2.5気圧)の範囲とするのが好ましい。

これにより、触媒金属成分が消失するので、流動材は再利用することができると共に、得られたカーボンナノファイバは金属触媒が付着するものではないので、純度が高いものを得ることができる。

20 このカルボニルを添加する場合には、加圧部102を省略し、前記流動層反応部12におけるカーボンナノファイバの製造を常圧条件とするようにしてもよい。

また、前記流動層反応装置によるカーボンナノファイバの単離精製を製造における加圧条件よりも高圧で行うようにして、消失効率を向上させるようにしてもよい。

25 第32図にカーボンナノファイバを製造する他の装置の一例を示す。なお、第29図に示す装置と同一の構成については同一の符号を付してその説明は省略する。第30図に示すように、カーボンナノファイバの製造装置は、内部に流動材

1 1 を充填した流動層反応部 1 2 と、炭素原料 1 3 を前記流動層反応部 1 2 内に供給する原料供給装置 1 4 と、触媒 5 1 を前記流動層反応部 1 2 内に供給する触媒供給装置 1 0 1 と、前記流動層反応部 1 2 内の流動材 1 1 が飛散及び流下する空間を有するフリーボード部 1 7 と、前記流動層反応部 1 2 に導入し、内部の流動材 1 1 を流動させる流動ガス 1 8 を供給する流動ガス供給装置 1 9 と、流動層反応部 1 2 を加熱する加熱装置 2 0 と、前記流動層反応部 1 2 で生成したカーボンナノファイバ 2 2 を流動材 1 1 と共に搬送ライン 1 1 0 により搬送した後に加圧してなる加圧槽 1 1 1 と、該加圧槽 1 1 1 内に CO（カルボニル）を供給する CO 供給装置 1 0 6 と、加圧槽 1 1 1 から分離されたカーボンナノファイバ 5 2 と流動材 1 1 とを回収する回収ライン 2 3 と、回収ライン 2 3 で回収された流動材 1 1 とカーボンナノファイバ 5 2 とを分離する分離装置 2 4 とを具備するものである。

前記カーボンナノファイバの製造装置において、前記加圧槽 1 1 1 内にカーボンナノファイバを移動させた後に、CO 供給装置 1 0 6 から CO（カルボニル）を供給することで、カーボンナノファイバの製造とカーボンナノファイバの精製とを分離して行うことができる。

次に、本発明のカーボンナノファイバの製造装置において、反応部を構成するフリーボード部の改良について説明する。

第 3 3 図はカーボンナノファイバの他の製造装置の概略を示す。なお、第 1 6 図に示す装置と同一の部材については同一の符号を付してその説明は省略する。第 3 3 図に示すように、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの製造装置は、炭素材料 1 3 と触媒 5 1 と流動材 1 1 とを供給し、カーボンナノファイバ 5 2 を製造する流動層反応部 1 2 と、該流動層反応部 1 2 と連通し、流動材 1 1 が飛散及び流下する空間を有するフリーボード部 1 7 と、前記流動層反応部 1 2 に導入し、流動材 1 1 を流動させる流動ガス 1 8 を供給する流動ガス供給装置 1 9 と、流動層反応部 1 2 を周囲より加熱する加熱装置 2 0 と、該フリーボード部 1 7 から飛散された流動材 1 1 及びカーボンナノファイバ 5 2 を回収する回収ライ

ン23と、該回収ライン23で回収された流動材11及びカーボンナノファイバ52を分離する分離装置24とを具備すると共に、前記フリーボード部17内を複数に分割する仕切部材121をフリーボード頂部より垂下させフリーボード内を複数（本実施の形態では6部屋）の下端が開放されている部屋122-1～122-6に分割し、前記回収ライン23と前記分割された各部屋と連通する複数の回収ライン123-1～123-6を有し、各回収ラインには流路を開閉する開閉バルブ124-1～124-6を設けたものである。

前記流動層反応部12には炭素材料13と、触媒51と流動材11とを各々供給し、流動材ガス18を供給することで、流動材11を流動させ、所定の圧力及び温度とすることで、流動層による均一な反応を行うことにより、カーボンナノファイバ52を製造することになる。

ここで、流動材11として、例えば200 μ m程度のものを用いた場合には、第40図に示すように、流動層における流速は0.1m/s程度であり、フリーボード部17における流速は0.01m/s程度としている。この場合、フリーボード部17内に形成された各部屋123-1～123-6と連通する回収ライン23に各々介装されたバルブ124-1～124-6は、すべて開放状態としている。このような状態でカーボンナノファイバの製造を行う。

そして、部屋等の壁面において、生成されたカーボンナノファイバが付着し、付着物が所定量蓄積した段階で、例えば第1の回収ライン24-1と限定し、他の回収ライン24-2～24-6のバルブを閉状態とし、流動層反応部12の流動材11の流速を上げ、流動層からスプラッシュして飛び出した流動材を積極的にフリーボード部17の上部まで輸送する。そして、輸送された粒子の一部は流路内の壁面を降下するので、付着物を摩耗・剥離・飛散させて、下流側の回収ライン23を通過させて分離装置24でカーボンナノファイバ52を回収している。

この流動材により剥離する状態を第34図に示す模式図にて説明する。第34図では部屋122-1についての概略図である。第34図に示すように、ナノ単位のカーボンナノファイバは部屋122-1の内壁面に付着して付着物125を

形成しているが、この付着物 1 2 5 は、流動材 1 1 が流下する際の物理的な影響により剥離し、一部は、流動材 1 1 と共に下方に降下すると共に、剥離物 1 2 6 の一部は流動ガスにより回収ライン 1 2 3 - 1 を通って回収ライン 2 3 側に運ばれ、分離装置 2 4 で分離される。

- 5 なお、回収された流動材 1 1 は再利用することができる。また新規流動材 1 1 と混合して流動材供給装置 1 2 7 により流動層反応部 1 2 内に供給するようにしている。

- このように、本実施の形態では、カーボンナノファイバ 5 2 の付着物が生成した場合においても、フリーボード部 1 7 内を複数の部屋毎に区切っているので、
10 当該部屋内の流量を順次調節することで、任意のタイミングで、任意の場所の付着物を剥離させることができる。

- なお、本実施の形態では、フリーボード部 1 7 内を仕切って部屋を形成する方法としては、第 3 5 図 (a) のような鉛直軸方向と交差する方向の断面形状を矩形形状としてたものに限定されるものではなく、例えば第 3 5 図 (b) に示すよう
15 な、円周方向に 8 分割の部屋としたり、第 3 5 図 (c) に示すように、正形状とした 9 分割の部屋としたりしてもよい。なお、分割数は何ら限定されるものではない。なお、回収ライン 2 3 により回収された流動材及びカーボンナノファイバは分離装置で両者を分離し、流動材は再利用されている。

- 以上説明したように、本実施の形態によれば、流動層反応機構によるカーボン
20 ナノファイバの製造において、壁面や管内に付着した生成物があつた場合でも、フリーボード部の流速を制御することで、流動材の物理的な衝突による剥離現象によって、任意のタイミングで、任意の場所にある付着物を剥離させ、回収することができ、カーボンナノファイバの回収効率が向上する。また、装置内の滞留時間が制御された品質の揃ったカーボンナノファイバの製造が可能となる。

- 25 また、流動層反応部内では均一な反応を行うことができるので、触媒と炭素材料とが良好な条件において、反応することが可能となる。この際、フリーボード付着物を任意のタイミングで任意の場所について回収できるので、フリーボード

部に付着した触媒、カーボンナノファイバ等が不定期に脱落する等して、製品の均一性を低下させることを防止することが可能となる。

第36図に他の実施の形態にかかるフリーボード部を改良したカーボンナノファイバの製造装置を示す。なお、第33図に示す実施の形態の装置と同一の部材には同一の符号を付してその説明は省略する。

本実施の形態では、第33図に示したカーボンナノファイバの製造装置において、2つ以上の異なる粒径分布を有する流動材を使用している。

第36図に示すように、本実施の形態では、3種類の異なる粒径の粗粒流動材（粒径 $200\mu\text{m}$ ）11-1、中粒流動材（粒径 $20\mu\text{m}$ ）11-2、微粒流動材（粒径 $2\mu\text{m}$ ）11-3を用いている。

なお、回収された流動材11-1～11-3は再利用することができる。再利用するには、新規流動材11-1～11-3と混合して流動材供給装置127-1～127-3により流動層反応部12内に供給するようにしている。

そして、通常の反応においては、最も粗い粗粒流動材11-1を用いてフリーボード部17への粒子の飛散を防止している。

そしてフリーボード部17の壁面に付着した付着物を剥離させたい場合には、フリーボード部17への飛散が可能な中粒径（ $20\mu\text{m}$ ）を用いて、付着物を剥離するようにしている。

流動材の粒径と流速との関係は、粗粒11-1、中粒11-2、微細流動材11-3より異なる。この関係を第39図に示す。

また、下流の回収ライン23の壁面に付着した付着物を除去するような場合には、微粒の流動材11-3を用いて、付着物を剥離するようにしている。

次に、サイクロン24で分離した流動材の粒径毎の流動材分離装置の一例を第37図に示す。第37図に示すように、流動材分離装置130は、回収筒131内に鉛直軸方向と略直交する方向に設けた篩132と、該篩132の下段側から不活性ガス133を供給するガス供給装置134とを具備し、サイクロンにより分離された流動材11を粒径毎に分離すると共に、流動材11と共に同伴された

カーボンナノファイバ52と分離するようにしている。

また、第37図に示すように、前記篩132については、回収ライン供給口側（図中左側）よりも排出側（図中右側）を低くして傾け、分離効率を向上させるようにしてもよい。

- 5 第38図に他のカーボンナノファイバの他の製造装置の概略を示す。なお、第33図及び第36図に示す実施の形態の装置と同一の部材には同一の符号を付してその説明は省略する。第38図に示すように、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの製造装置は、炭素材料13と触媒52とを供給し、カーボンナノファイバ52を製造する流動層反応部12と、該流動層反応部12と連通し、流動材11が飛散及び流下する空間を有するフリーボード部17と、前記流動層反応部12に導入し、流動材11を流動させる流動ガス18を供給する流動ガス供給装置19と、流動層反応部12を周囲より加熱する加熱装置20と、該フリーボード部17から飛散された流動材11及びカーボンナノファイバ52を回収する回収ライン23と、該回収ライン23で回収された流動材11及びカーボンナノファイバ52を分離する分離装置24とを具備すると共に、前記フリーボード部17内に装置内より低温の不活性なシールガス141を頂部17aの周囲より垂下・供給させるガス供給装置142を設けたものである。
- 10
15

- 前記シールガス141を供給することで、壁面を流下するガスが流動材の流れをより大きくすることとなり、その結果、壁面に付着等したカーボンナノファイバの付着物を剥離することができる。なお、ガスの吹き込みは壁面に沿ってガスを吹き込むようにするとなお、好適である。
- 20

- また、シールガスとしては、低温ガスに限定されず、高温ガスでもよい。これは、低温ガスの場合には、冷却効果による流速の低減により、流動材粒子の落下を促進するようにしており、一方高温ガスの場合には、付着層の付着力の元を分解あるいは揮発あるいは燃焼させる等により除去するようにしている。
- 25

また、不活性ガスに限定されず、例えば O_2 、水蒸気、 CO_2 等を吹き込むようにすればよい。なお、これらのガスは単独でも又は2つ以上の組み合わせでも、

いずれであってもよい。

第 3 9 図にカーボンナノファイバの他の製造装置の概略を示す。なお、第 3 3 図及び第 3 6 図に示す実施の形態の装置と同一の部材には同一の符号を付してその説明は省略する。第 3 9 図に示すように、本実施の形態にかかるカーボンナノファイバの製造装置は、第 3 8 図に示す装置において、シールガスを供給する代
5 わりに、前記フリーボード部 1 7 の頂部近傍の周壁又はガス又はその両方を冷却する冷却手段 1 4 3 を設けたものである。

フリーボード部 1 4 内の上部を冷却することで、第 4 2 図に示すように、流速が低下し、U t を超えることがないので、回収ライン側には飛散することがなく、
10 壁面を流下することになり、その結果、壁面に付着等したカーボンナノファイバの付着物を剥離することができる。

また、冷却手段の代わりに、加熱装置を設けるようにしてもよい。

次に、第 4 3 図にカーボンナノファイバを製造する装置の他の一例を示す。第 1 6 図に示すカーボンナノファイバの製造装置の部材と同一部材については同一
15 符号を付してその説明は省略する。第 4 3 図に示すように、カーボンナノファイバの製造装置は、内部に流動材 1 1 を充填した流動層反応部 1 2 と、炭素原料 1 3 を前記流動層反応部 1 2 内に供給する原料供給装置 1 4 と、触媒 5 2 を前記流動層反応部 1 2 内に供給する触媒供給装置 1 0 1 と、前記流動層反応部 1 2 に導入し、内部の流動材 1 1 を流動させる流動ガス 1 8 を供給する流動ガス供給装置
20 1 9 と、流動層反応部 1 2 を加熱する加熱装置 2 0 と、前記流動層反応部 1 2 から生成したカーボンナノファイバ 5 2 及び流動材 1 1 を回収する回収ライン 2 3 と、回収ライン 2 3 で回収された流動材 1 1 とカーボンナノファイバ 5 2 とを分離する分離装置 2 4 と、分離された流動材 1 1 を流動層反応部 1 2 内に再循環させる循環手段 1 5 1 を備えた再循環ライン 1 5 2 とを具備するものである。

25 前記再循環ライン 1 5 2 により、流動材 1 1 を流動層反応部 1 2 内に再循環させることにより、回収ライン 2 3 内に未反応生成物等の付着がなくなると共に、未反応生成物に付着していたカーボンナノファイバ 5 2 を剥離・回収することが

でき、カーボンナノファイバの回収効率が向上する。前記循環手段 1 5 1 としては、例えばエジェクタ等の公知の循環手段を用いることができる。

前記流動層反応部 1 2 の流動床反応形式には気泡型流動層型と噴流型流動層型とがあるが、本発明ではいずれのものを用いてもよい。

- 5 次に、第 4 4 図にカーボンナノファイバを製造する他の装置の概略図を示す。
第 4 4 図に示すように、第 4 1 図に示したカーボンナノファイバの製造装置において、流動層反応部 1 2 からカーボンナノファイバ及び流動材 1 1 の抜出手段である抜き出し口 1 6 1 を炉縦方向に複数設け、分離装置 2 4 B、2 4 C で異なるカーボンナノファイバを回収するようにしている。これにより、流動層反応部 1
10 2 の流動時間の相違により異なる性状のカーボンナノファイバを抜き出すことができる。

- 次に、第 4 5 図にカーボンナノファイバを製造する他の装置の概略図を示す。
第 4 3 図に示すように、第 4 3 図に示したカーボンナノファイバの製造装置において、前記流動層反応部に供給する触媒金属 5 2 と流動ガス 1 8 とを炉の底部側
15 から供給すると共に、炭素原料 1 3 をそれよりも下流側（反応部出口側）で供給することで、より安定した触媒性能を発揮させることができる。

- 例えば触媒金属として、バイメタル（C o / M o）触媒の場合、各々 C o 成分と M o 成分とを液体状態で炉内に供給して、その後バイメタル金属とするような場合には、その触媒が十分にバイメタルとして生成した後に、炭素原料 1 3 と接
20 触させて反応させるようにすることで、反応効率を向上させるようにしている。

産業上の利用可能性

- 以上のように、本発明にかかるカーボンナノファイバの製造方法は、微粒子を用いてカーボンナノファイバを製造することにより、純度の高いカーボンナノフ
25 ァイバを効率よく且つ収率良く製造することができ、工業的な大量生産が可能となり、安価なカーボンナノファイバを製造することに適している。

請 求 の 範 囲

1. 微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、前記微粒子及びカーボン
ナノファイバの成長した微粒子を回収し、物理的手段又は化学的手段により、カ
5 ーボンナノファイバを微粒子表面から分離し、カーボンナノファイバを回収する
ことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

2. 請求項1において、

前記カーボンナノファイバの成長反応を気流層反応法、固定層反応法、移動層
10 反応法、流動層反応法のいずれか1つにより行うことを特徴とするカーボンナノ
ファイバの製造方法。

3. 請求項2において、

前記カーボンナノファイバの成長反応が流動層反応法の場合、微粒子を流動材
15 とし、該微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させ、前記カーボンナノフ
ァイバの成長と同時に微粒子同士の衝突により、カーボンナノファイバを分離さ
せ、カーボンナノファイバを回収することを特徴とするカーボンナノファイバの
製造方法。

20 4. 請求項2において、

前記カーボンナノファイバの成長反応が流動層反応法の場合、微粒子を流動材
とし、該微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させる際に、穏やかな流動
状態とすると共に、反応終了後に、微粒子を激しく攪拌させ、前記微粒子同士の
衝突により、カーボンナノファイバを分離させ、カーボンナノファイバを回収す
25 ることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

5. 請求項1において、

前記微粒子が、緻密性微粒子であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

6. 請求項5において、

5 前記緻密性微粒子が多孔性のない高強度緻密性微粒子であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

7. 請求項6において、

10 前記緻密性微粒子の空隙率が10%以下であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

8. 請求項1において、

15 前記微粒子が、ケイ砂、アルミノシリート、ゼオライト酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、石灰石、ドロマイト等のいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物、又は前記化合物のいずれか一種を主成分とすると共に該主成分が50重量%以上含むことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

9. 請求項1において、

20 前記カーボンナノファイバを分離した微粒子を反応に再利用することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

10. 請求項1において、

25 前記微粒子に触媒成分が付着してなることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

11. 請求項10において、

前記触媒成分がNa, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt、又はLa, Ce, Pr等のランタノイド元素のうち的一种又は2種以上の組み合わせの金属、並びにそれらの酸化物、塩化物、又は硝酸塩であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

12. 請求項11において、

前記触媒にS成分を含有することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

13. 請求項10において、

前記触媒とは粒子の形状、大きさ、材質が異なるカーボンナノファイバ剥離用添加粒子を用い、カーボンナノファイバを分離することを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

14. 請求項1において、

前記カーボンナノファイバの成長を複数に分割して行うことを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

15. 請求項1において、

前記微粒子から剥離したカーボンナノファイバを酸洗浄し、生成したカーボンナノファイバが溶解した酸性水溶液に、カーボンナノファイバと親和性が高い官能基又は片方が親油性の官能基を有する添加剤と、常温で液体の有機化合物とを、混合・添加し、前記カーボンナノファイバを有機化合物溶液中に分散させ、該カーボンナノファイバ分散した有機化合物溶液を蒸発させて、カーボンナノファイバを得ることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

16. 請求項15において、

前記添加剤が多核芳香族官能基を有する化合物であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

5 17. 請求項16において、

前記多核芳香族官能基を有する化合物がアントラセン、ピレン、クリセンのいずれか1種またはこれらの混合物であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

10 18. 請求項15において、

前記常温で液体の有機化合物が、ノルマルヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロメタン等のいずれか一種又は二種以上の組み合わせであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造方法。

15 19. 炭素原料と微粒子とを供給し、前記微粒子の表面にカーボンナノファイバを成長させる反応装置と、

前記反応装置を加熱する加熱装置と、

前記カーボンナノファイバが成長した微粒子を反応装置から回収する回収ラインと、

20 該回収されたカーボンナノファイバが成長した微粒子からカーボンナノファイバを分離するカーボンナノファイバ分離装置と、を具備することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

20. 請求項19において、

25 前記反応装置が気流層反応装置、固定層反応装置、移動層反応装置、流動層反応装置のいずれか1つであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

21. 請求項19において、

前記反応装置に触媒を供給する触媒供給装置を設けたことを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

5 22. 請求項21において、

前記触媒供給装置が、炭素原料に溶解した触媒を液体状態で反応装置内に供給する液体状態供給装置であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

23. 請求項21において、

10 前記触媒供給装置が、触媒を固体状又はガス状態で反応装置内に供給するものであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

24. 請求項21において、

15 前記触媒供給装置が、表面に触媒を担持させた微粒子を反応装置内に供給するものであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

25. 請求項24において、

前記微粒子の表面に触媒を担持する触媒担持装置が、
担持槽本体内に微粒子を供給する微粒子供給装置と、
20 担持槽本体内に供給された微粒子に触媒を噴霧する噴霧手段とを具備することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

26. 請求項25において、

前記担持槽本体が流動層形式であり、流動ガスを供給するガス供給装置を有す
25 ることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

27. 請求項25において、

前記担持槽本体がキルン形式であり、回転ドラムを有することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

28. 請求項19において、

- 5 前記微粒子の平均粒径が0.2～20mmであることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

29. 請求項19において、

- 10 前記微粒子が緻密性微粒子であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

30. 請求項29において、

前記緻密性微粒子が多孔性のない高強度緻密性微粒子であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

15

31. 請求項29において、

前記緻密性微粒子の空隙率が10%以下であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

- 20 32. 請求項19において、

前記微粒子が、ケイ砂、アルミノシリート、ゼオライト酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、石灰石、ドロマイト等のいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物、又は前記化合物のいずれか一種を主成分とすると共に該主成分が50重量%以上含むことを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

25

33. 請求項19において、

前記触媒と炭素原料との接触反応温度が $300^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、圧力が 0.01MPa 以上であることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

5 34. 請求項19において、

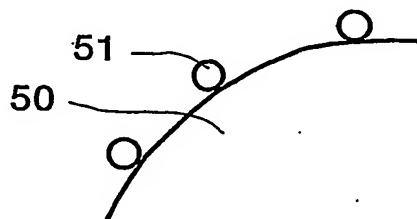
前記反応装置内に微粒子と衝突する衝突手段を設けてなることを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

35. 請求項34において、

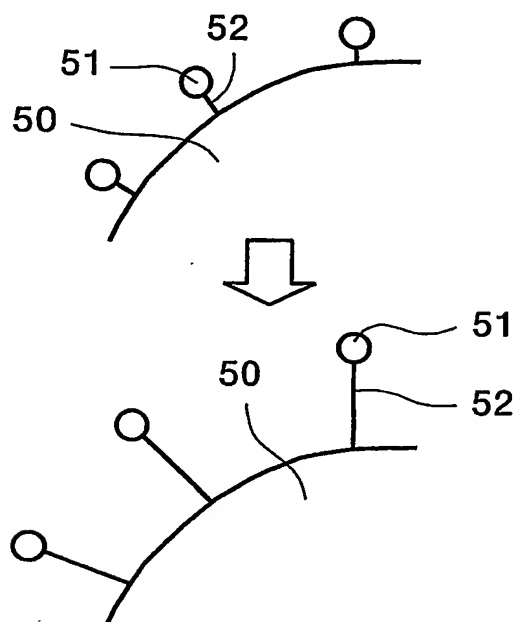
10 前記衝突手段が反応層内の温度調節の伝熱管を兼用することを特徴とするカーボンナノファイバの製造装置。

第1図

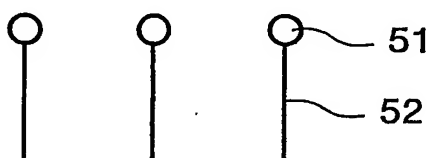
(a) 緻密性微粒子に触媒を担持



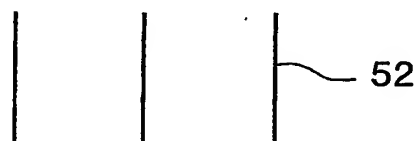
(b) 触媒作用でカーボンナノファイバが成長



(c) 物理的又は化学的作用により
カーボンナノファイバを緻密性微粒子から分離

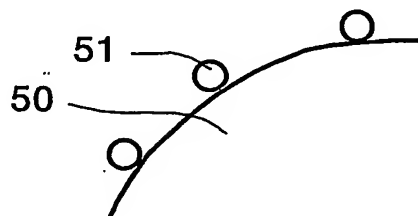


(d) 酸溶解により触媒を溶解

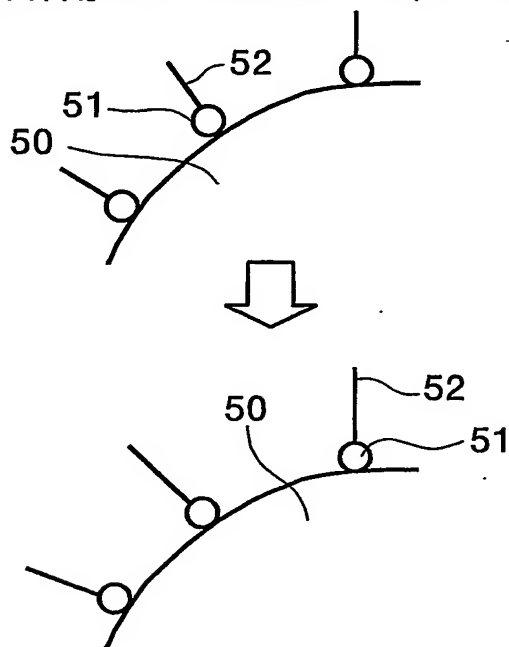


第2図

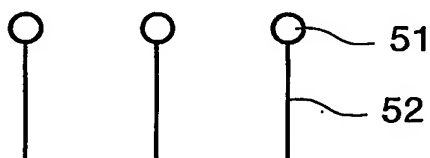
(a) 緻密性微粒子に触媒を担持



(b) 触媒作用でカーボンナノファイバが成長



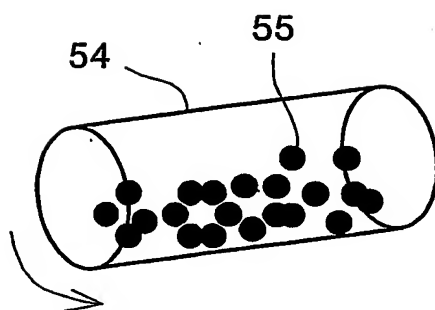
(c) 物理的又は化学的作用により
カーボンナノファイバを緻密性微粒子から分離



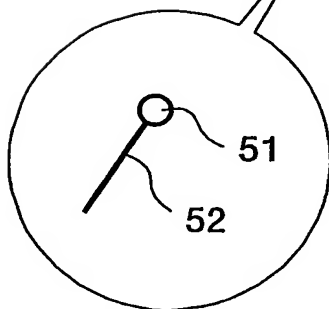
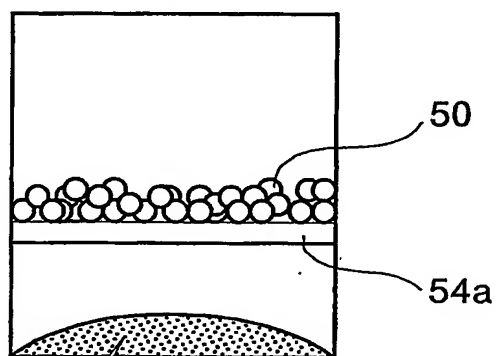
(d) 酸溶解により触媒を溶解



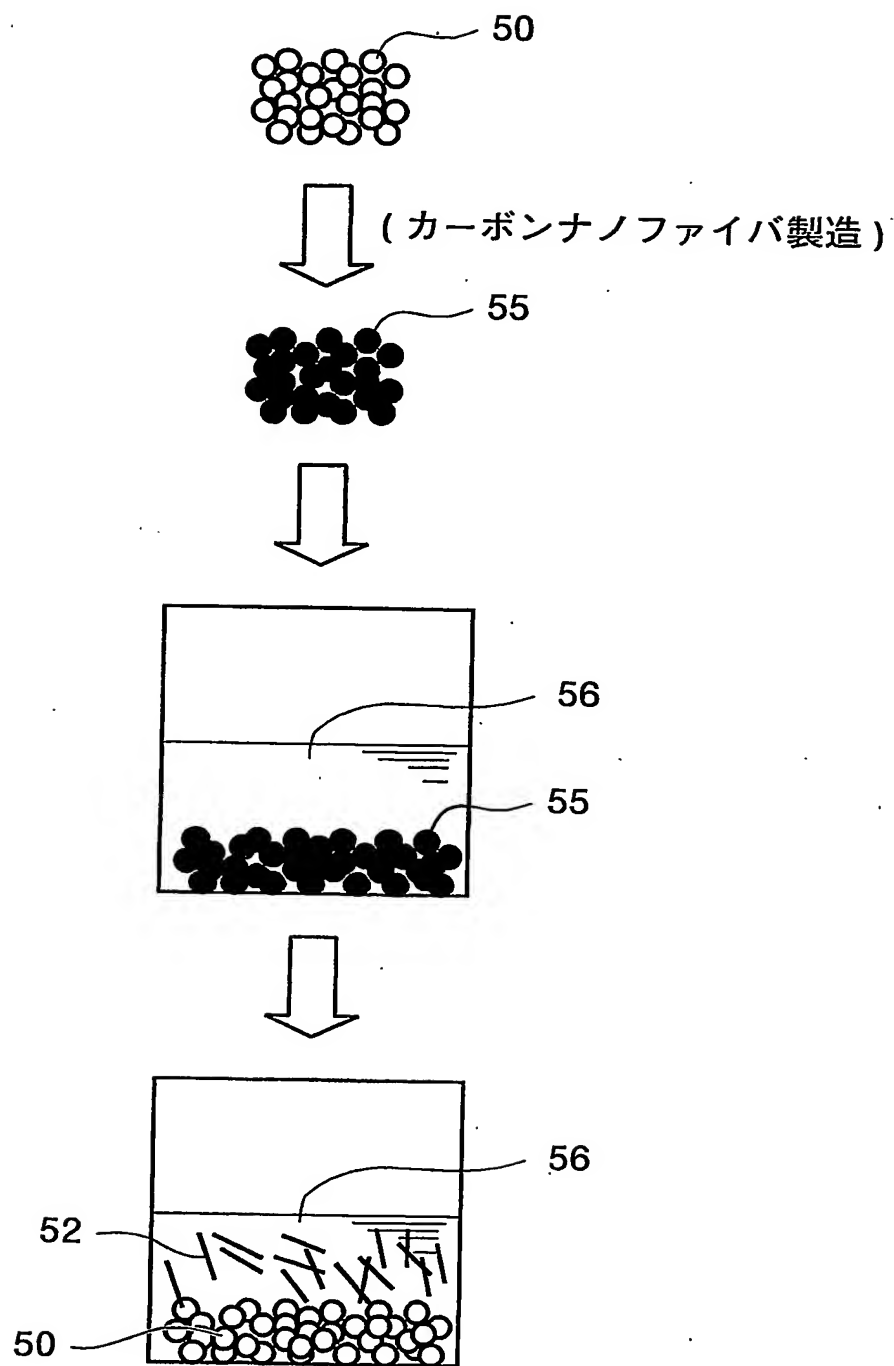
第3図



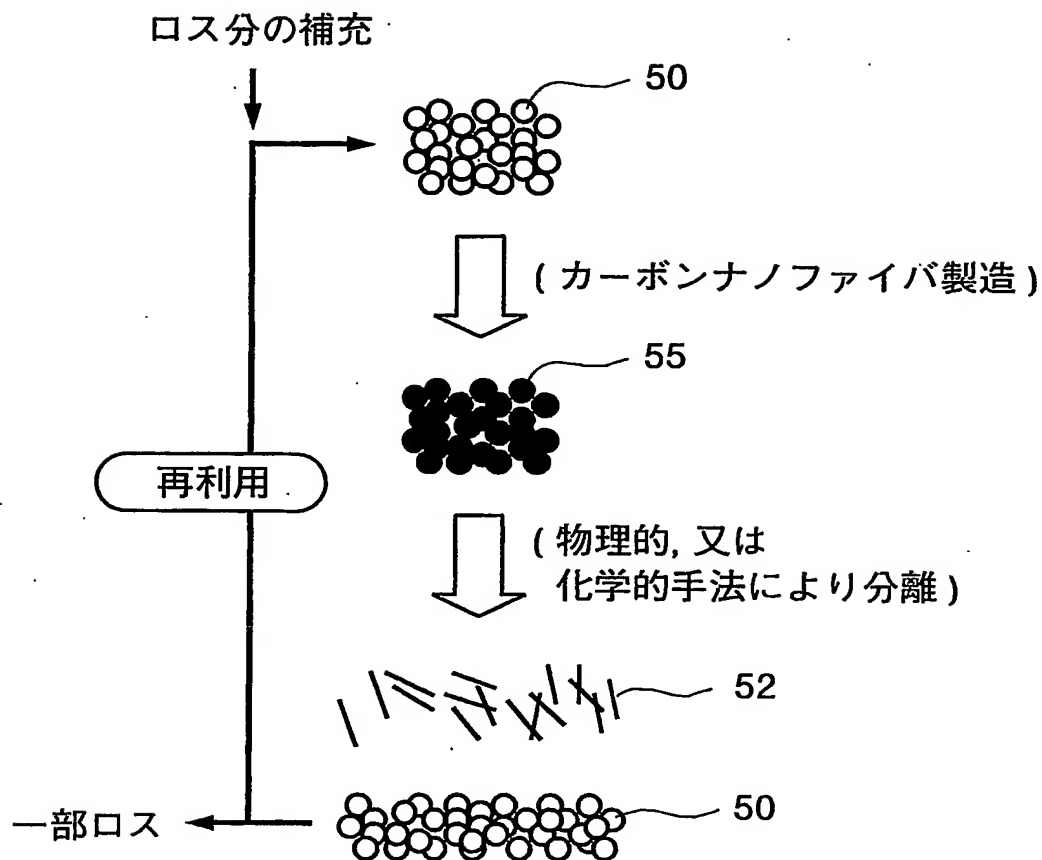
ボールミルなどによる機械的 surface 摩擦



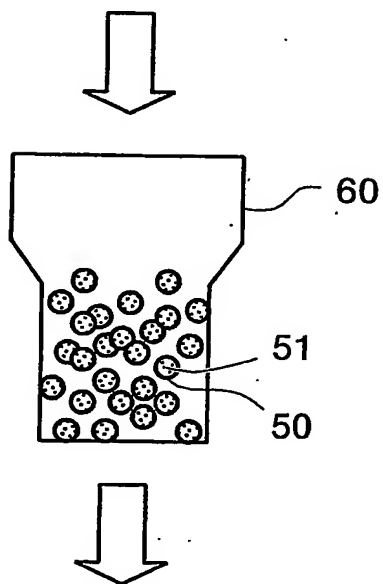
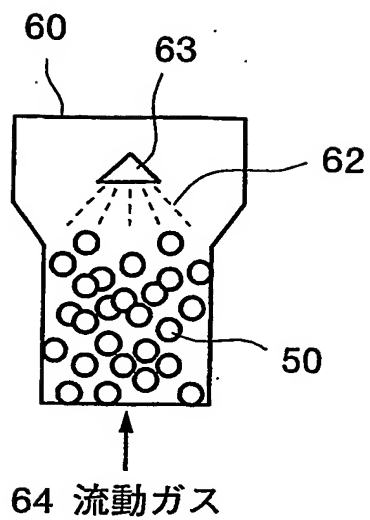
第4図



第5図

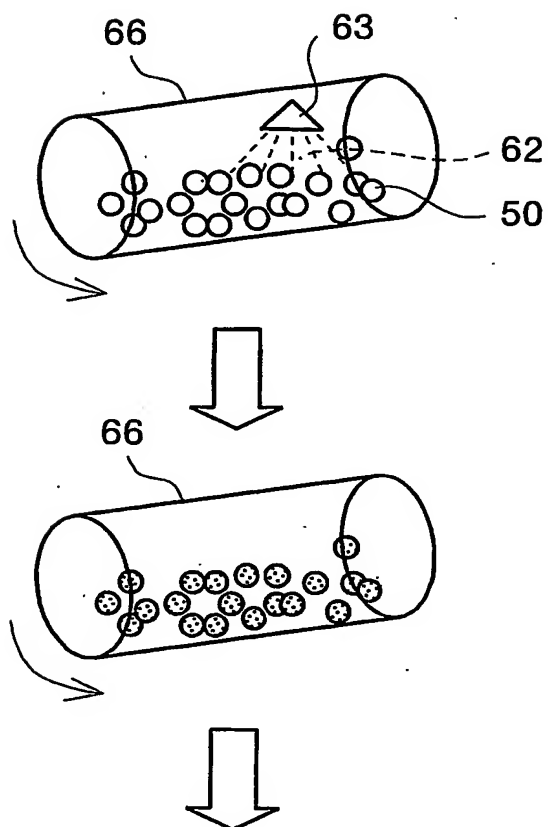


第6図



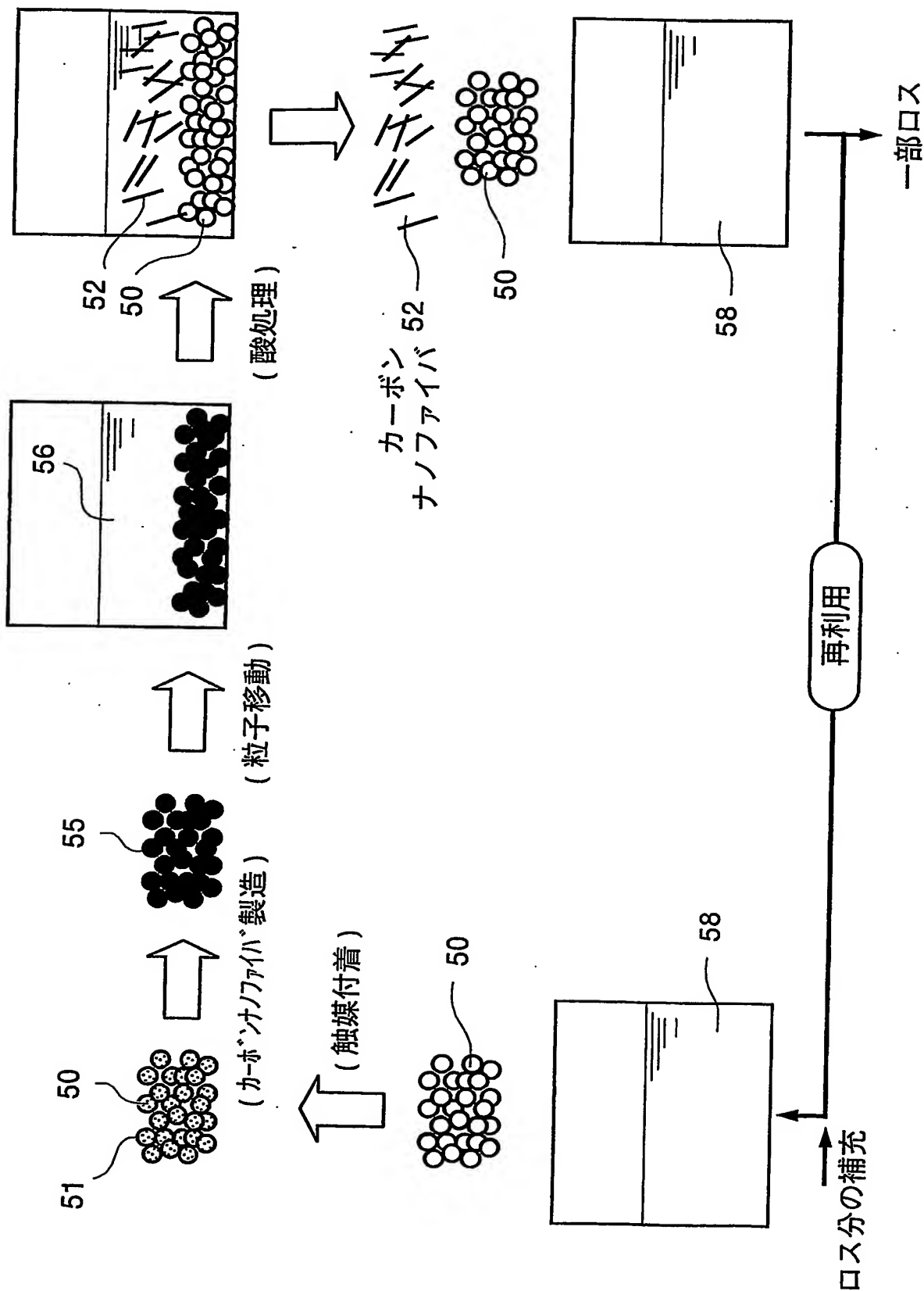
カーボンナノファイバの製造工程へ

第7図

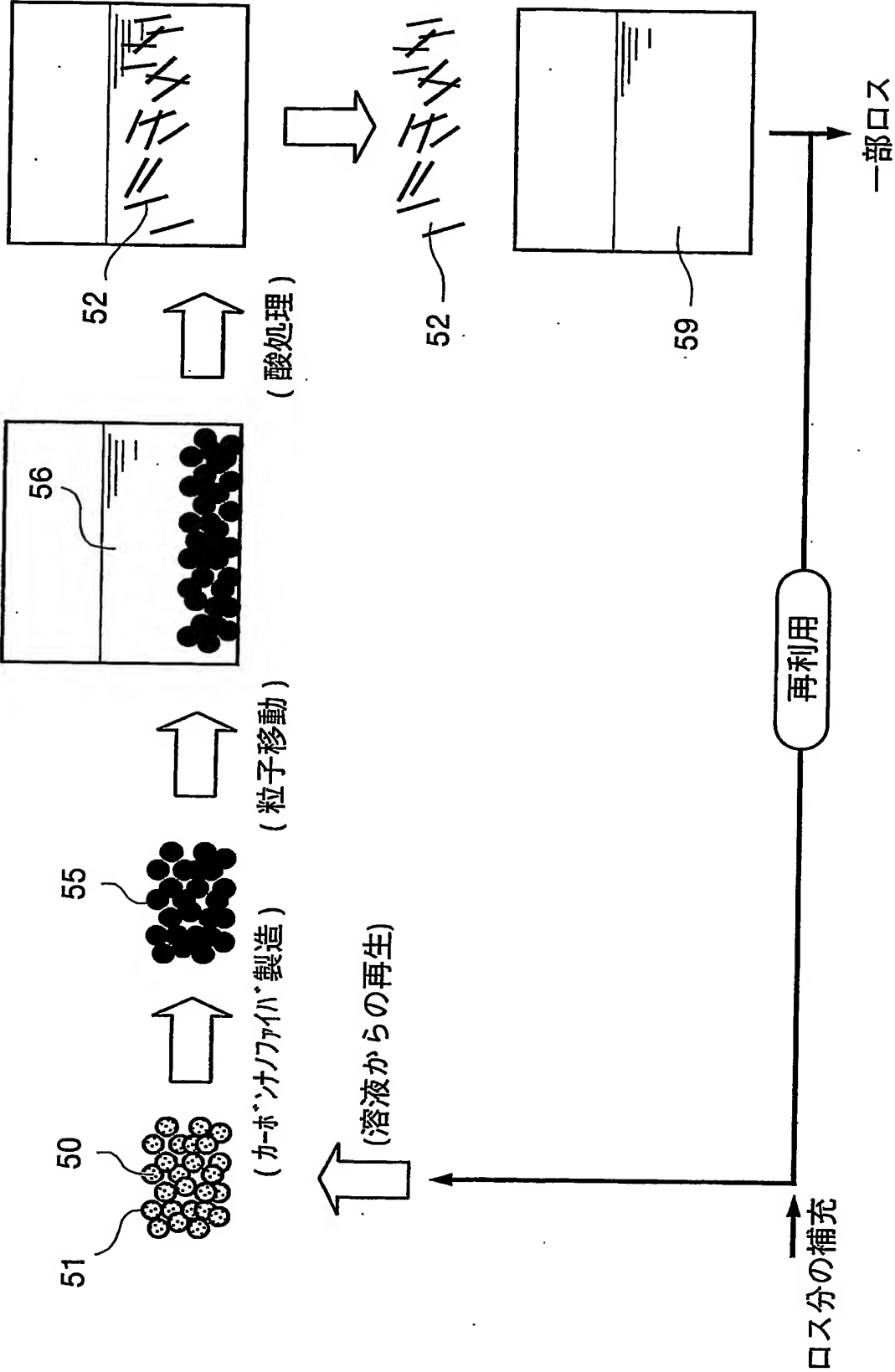


カーボンナノファイバの製造工程へ

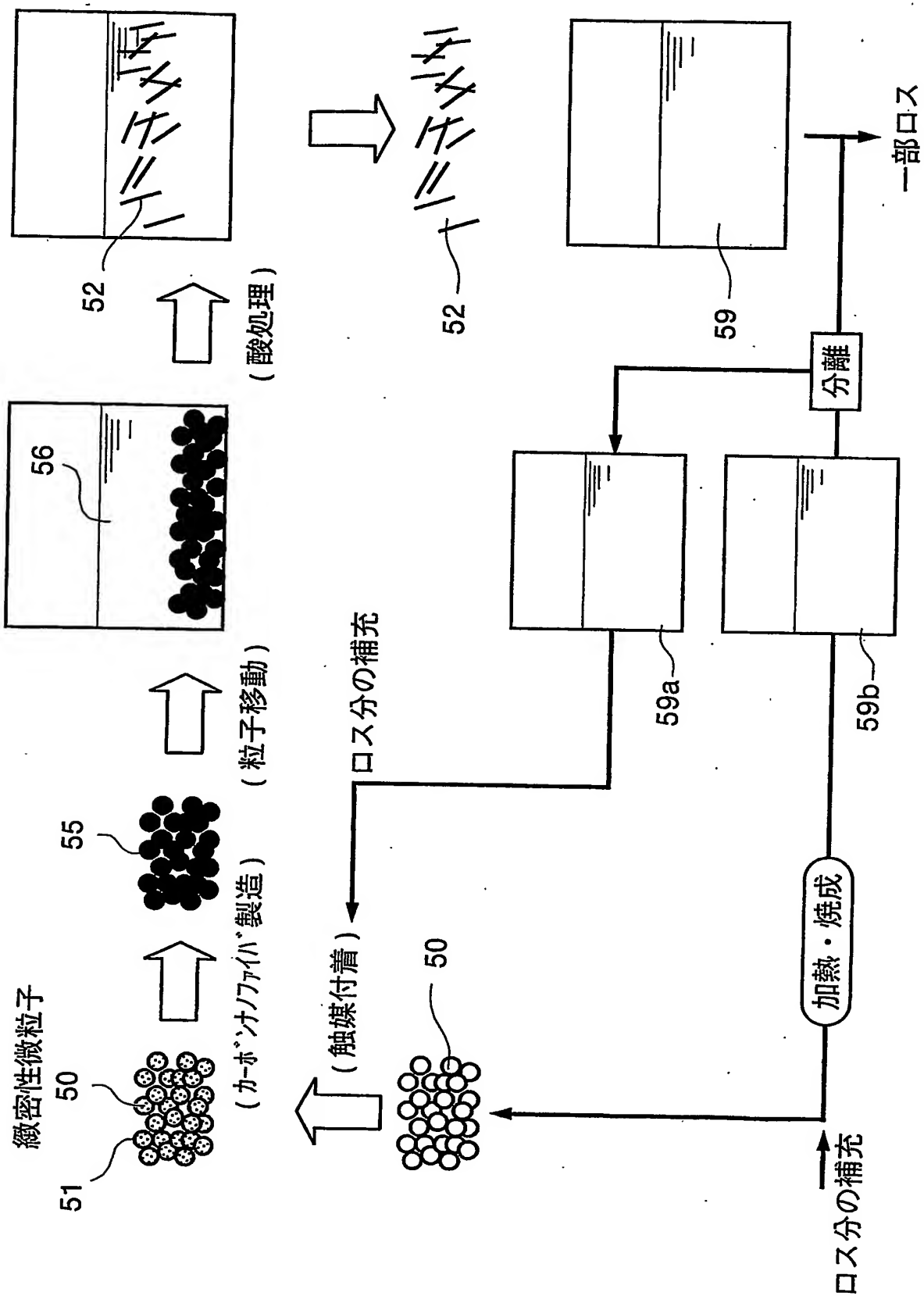
第8図



第9図

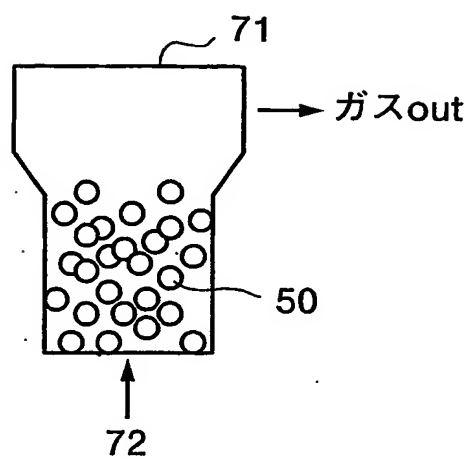


第10図

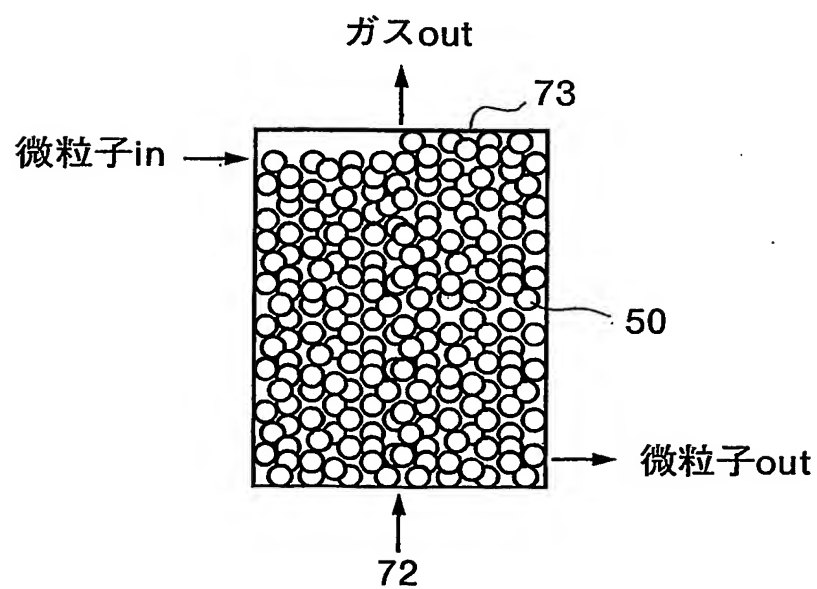


11/41

第11図



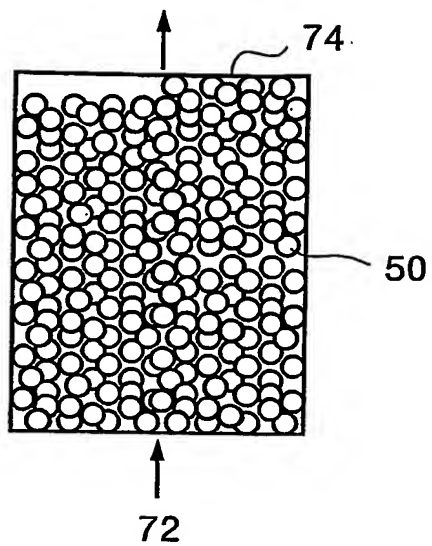
第12図



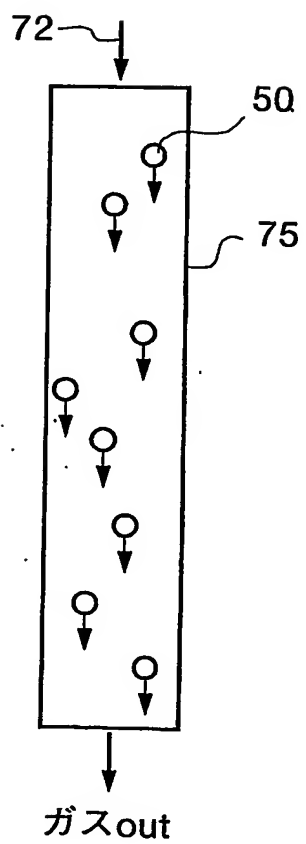
12/41

第13図

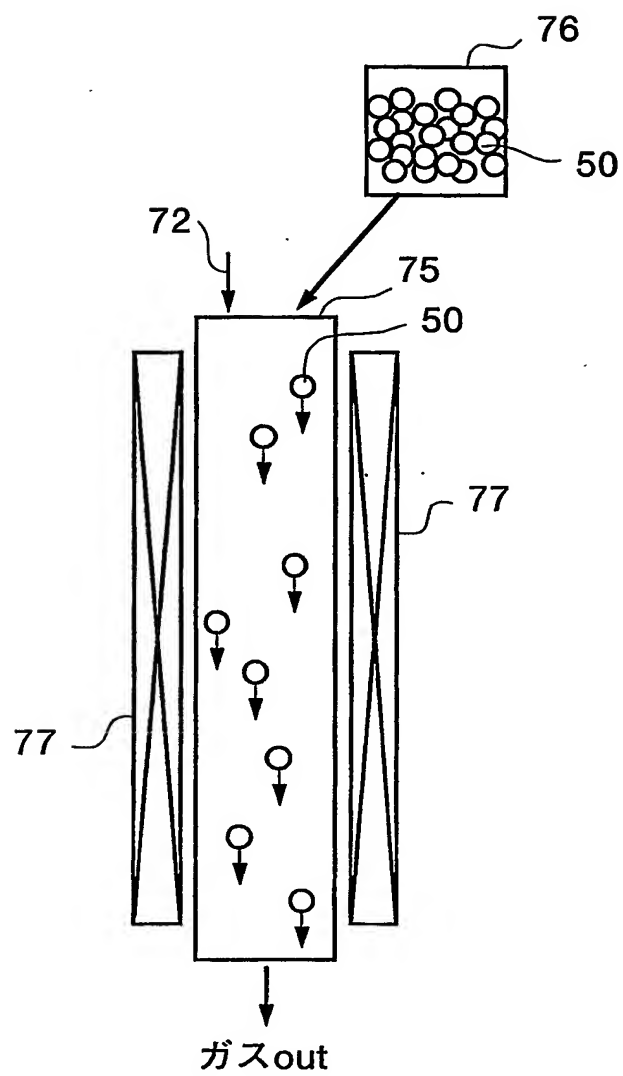
ガスout



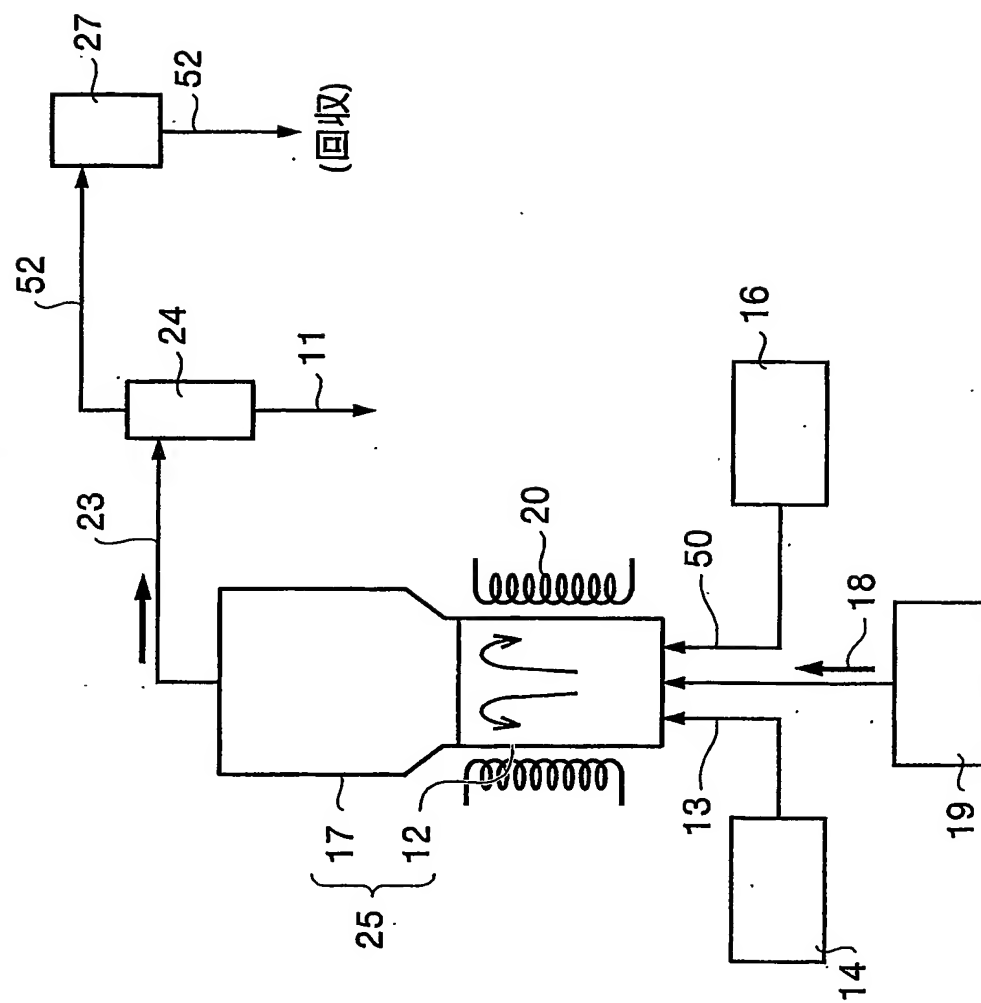
第14図

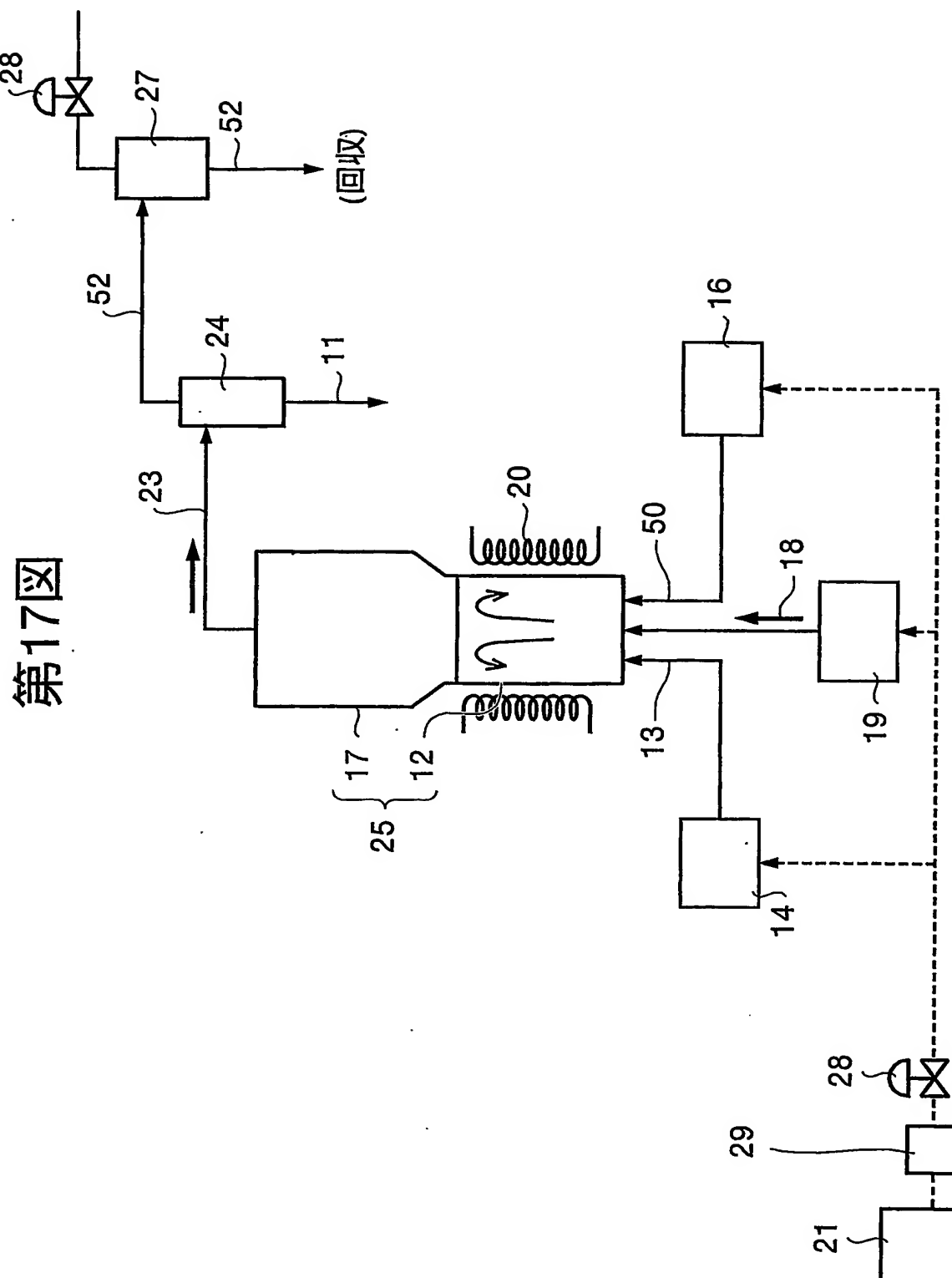


第15図



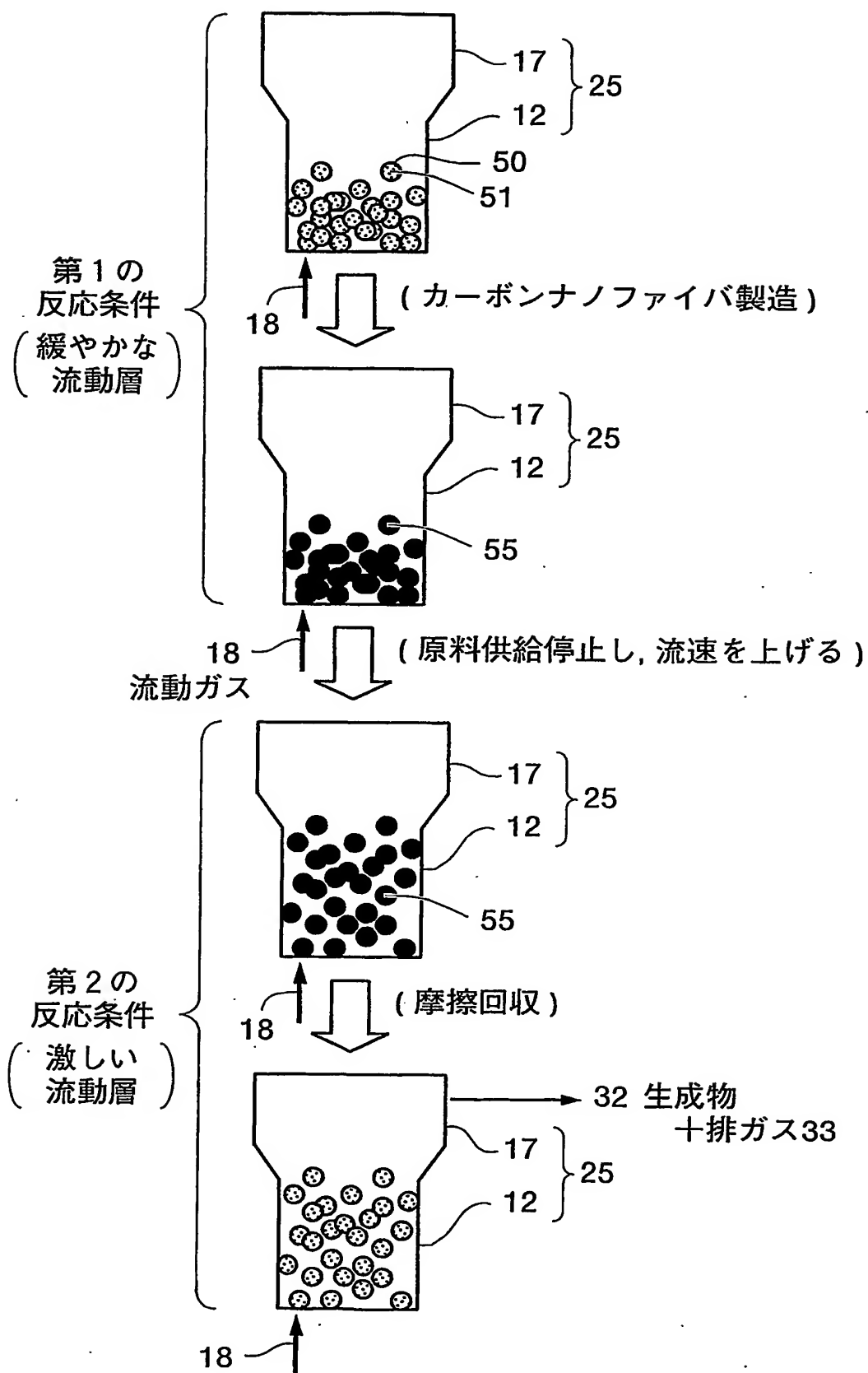
第16図





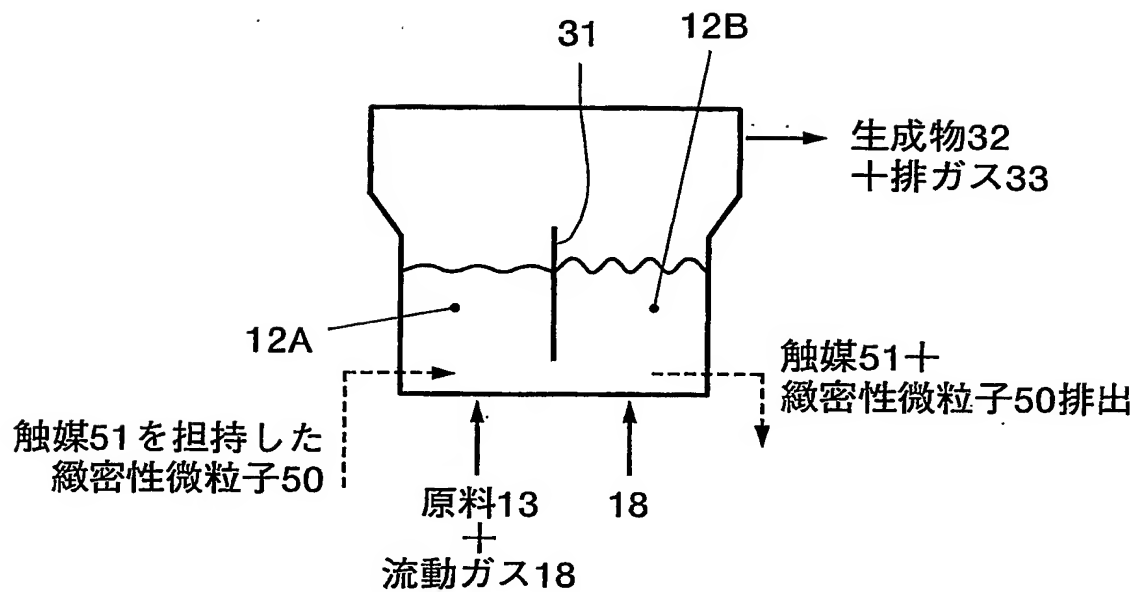
16/41

第18図

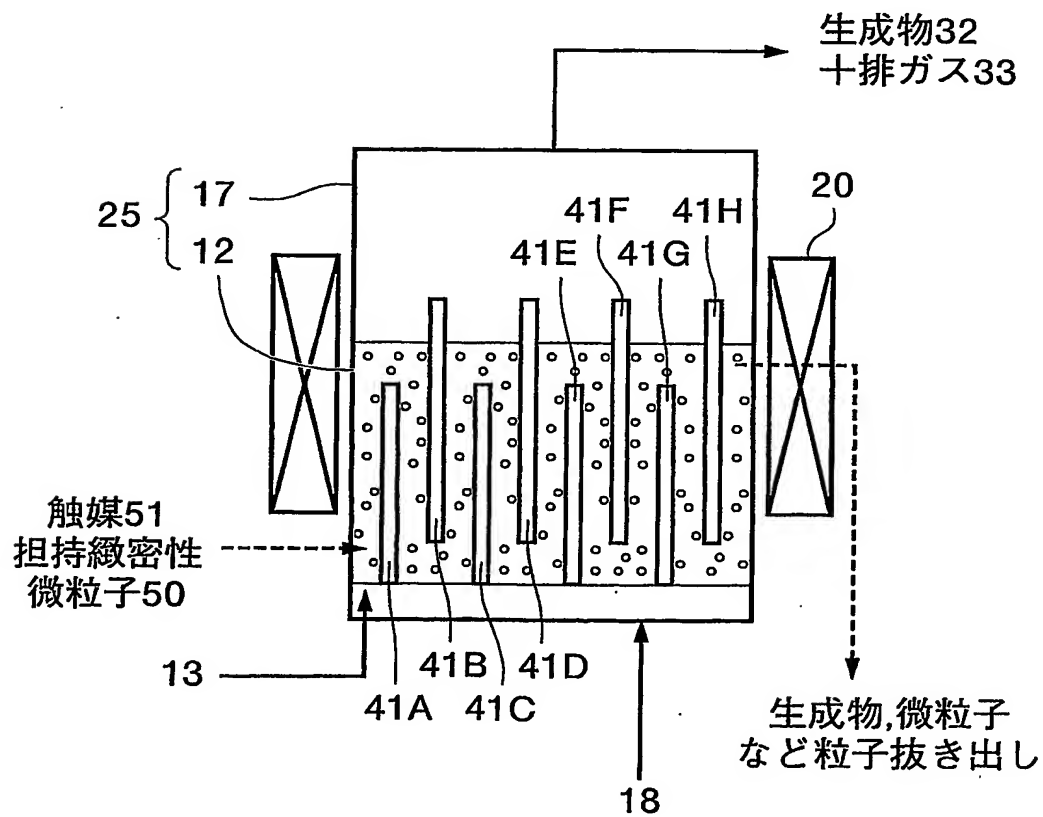


17/41

第19図

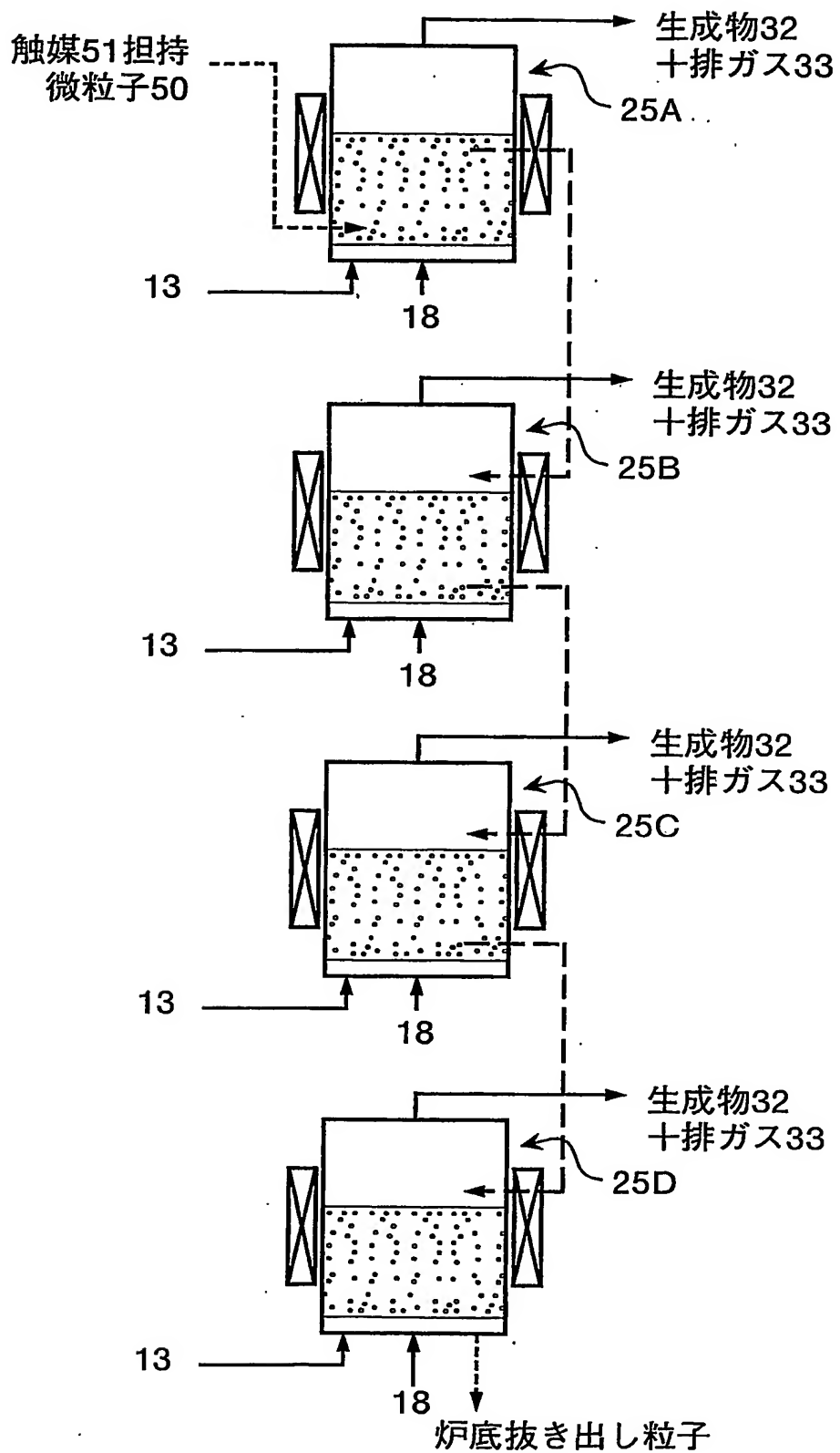


第20図

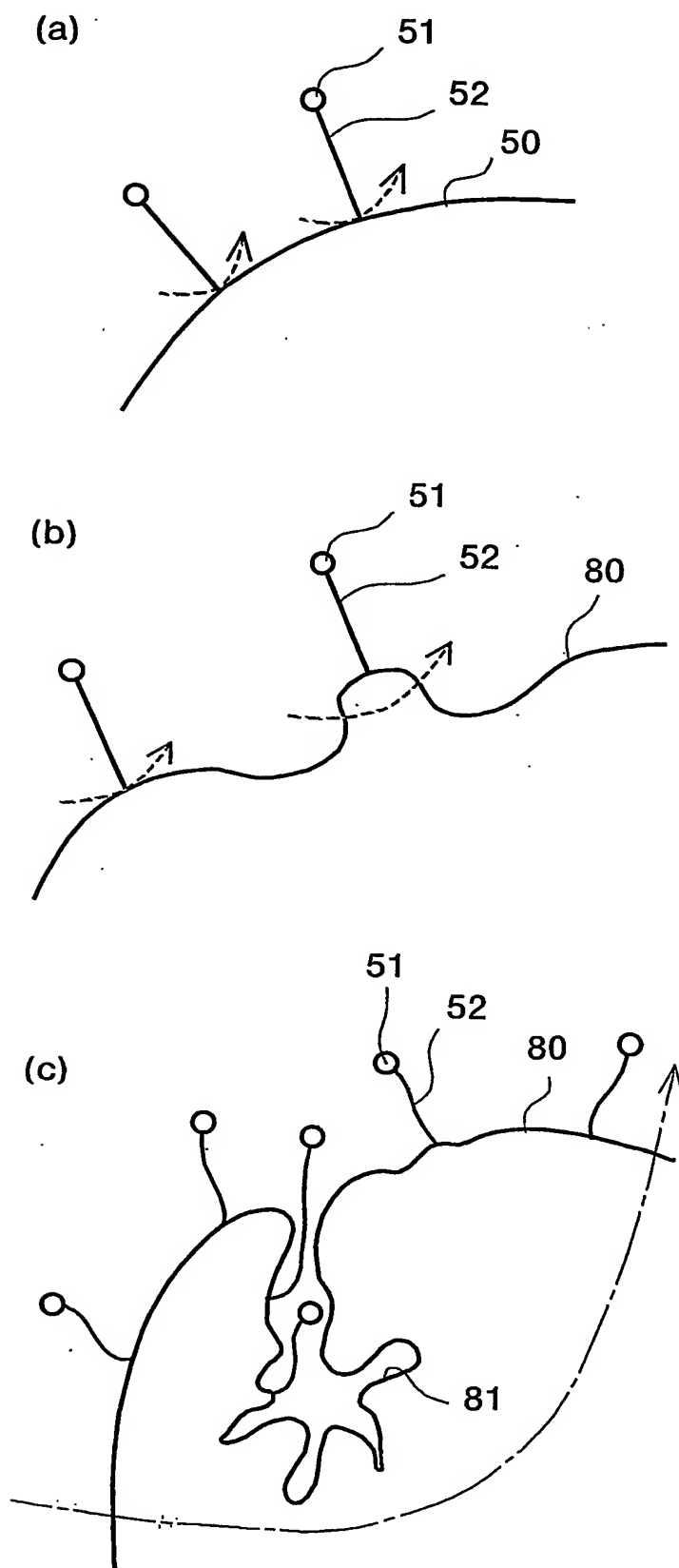


18/41

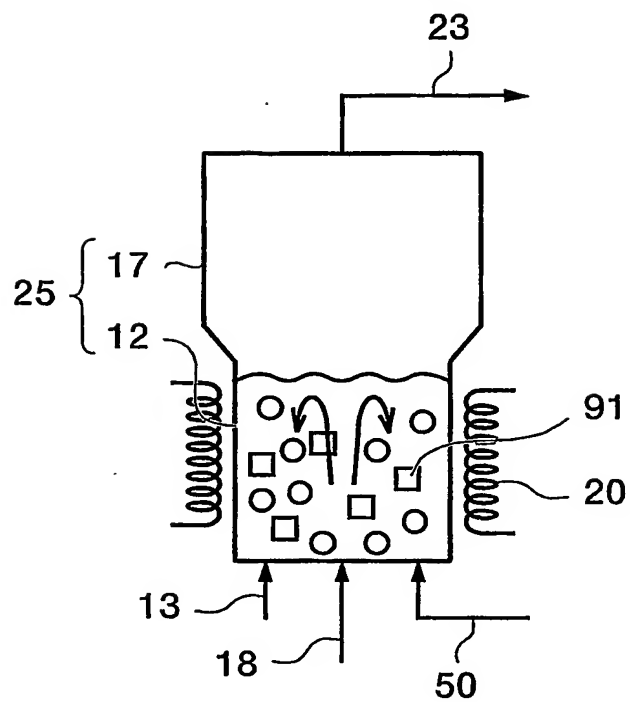
第21図



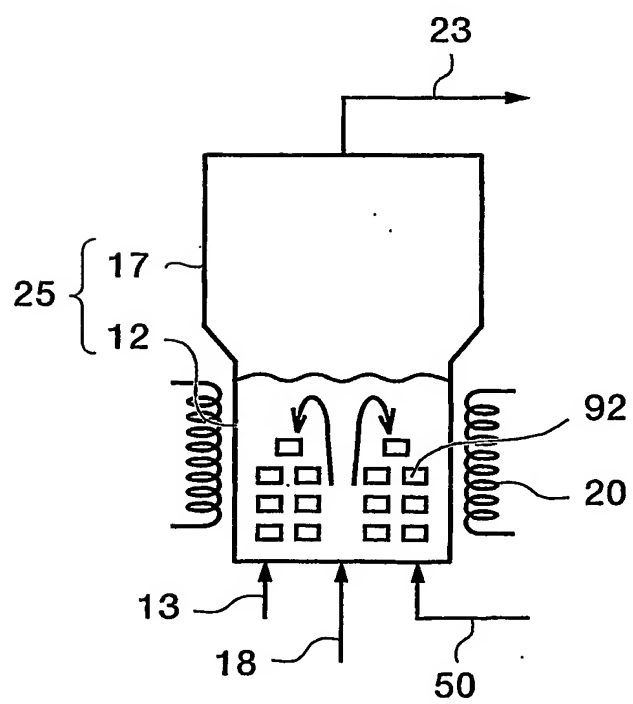
第22図



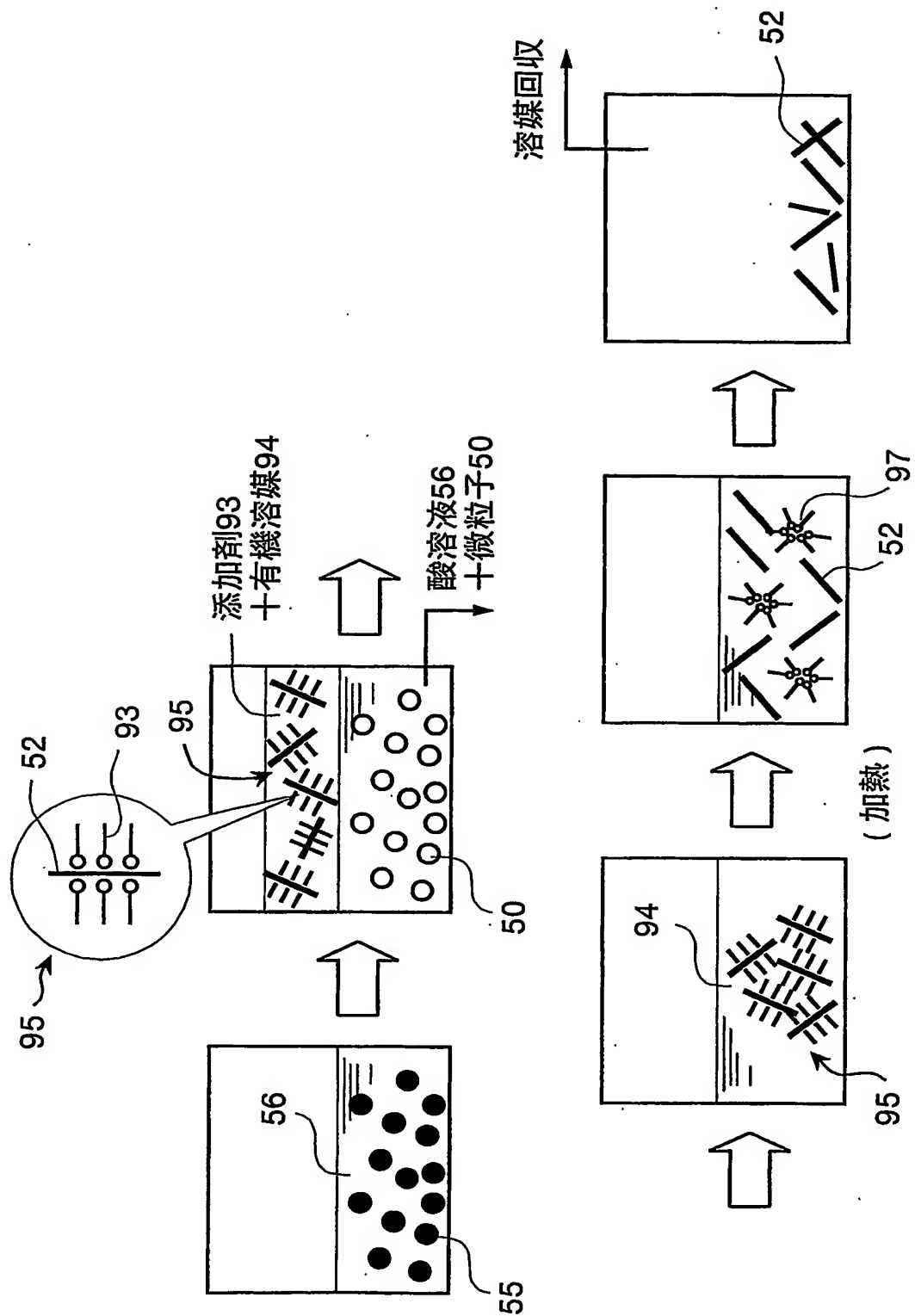
第23図

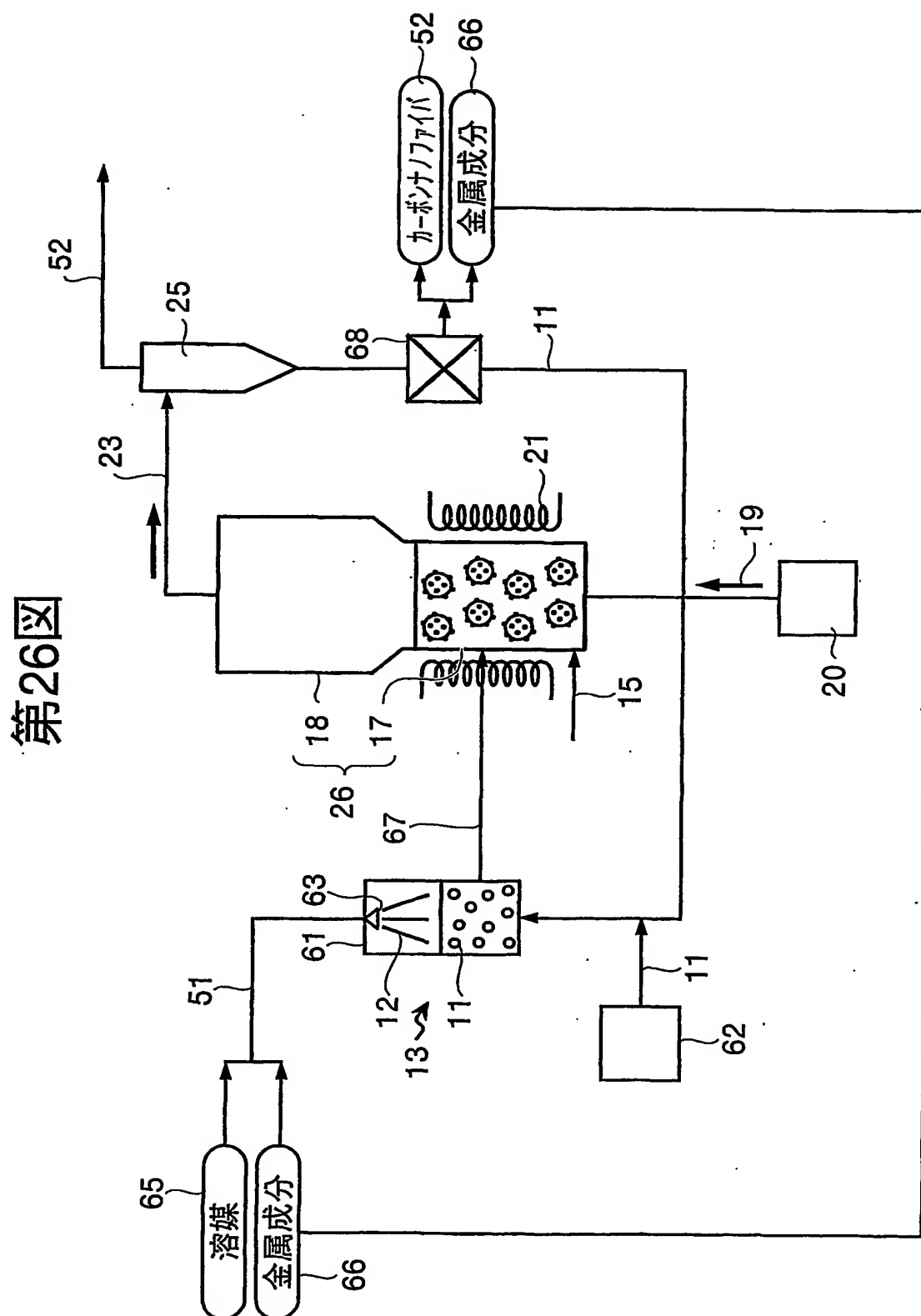


第24図

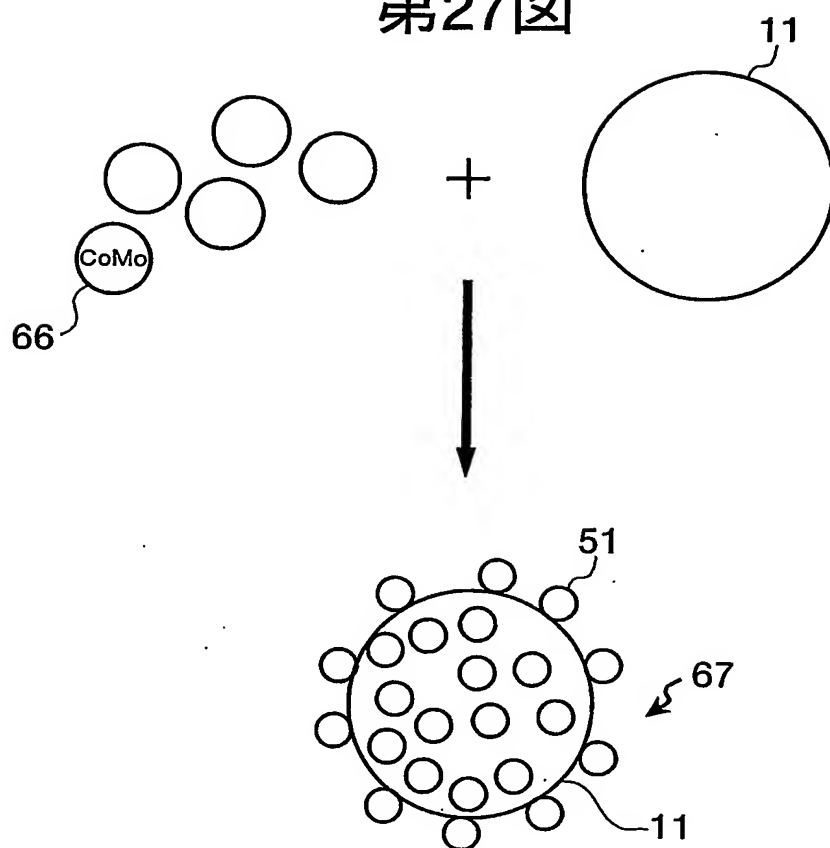


第25図

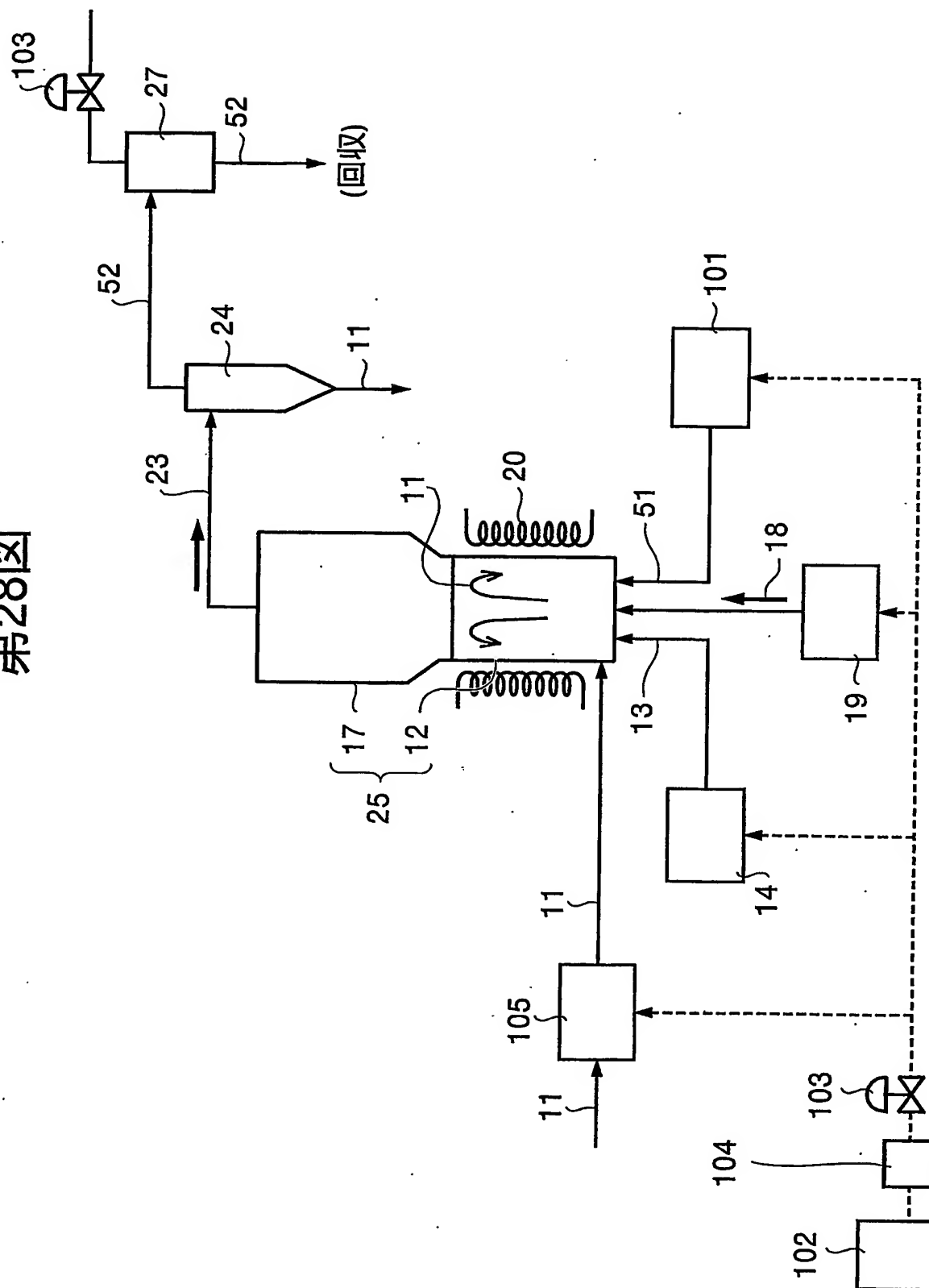




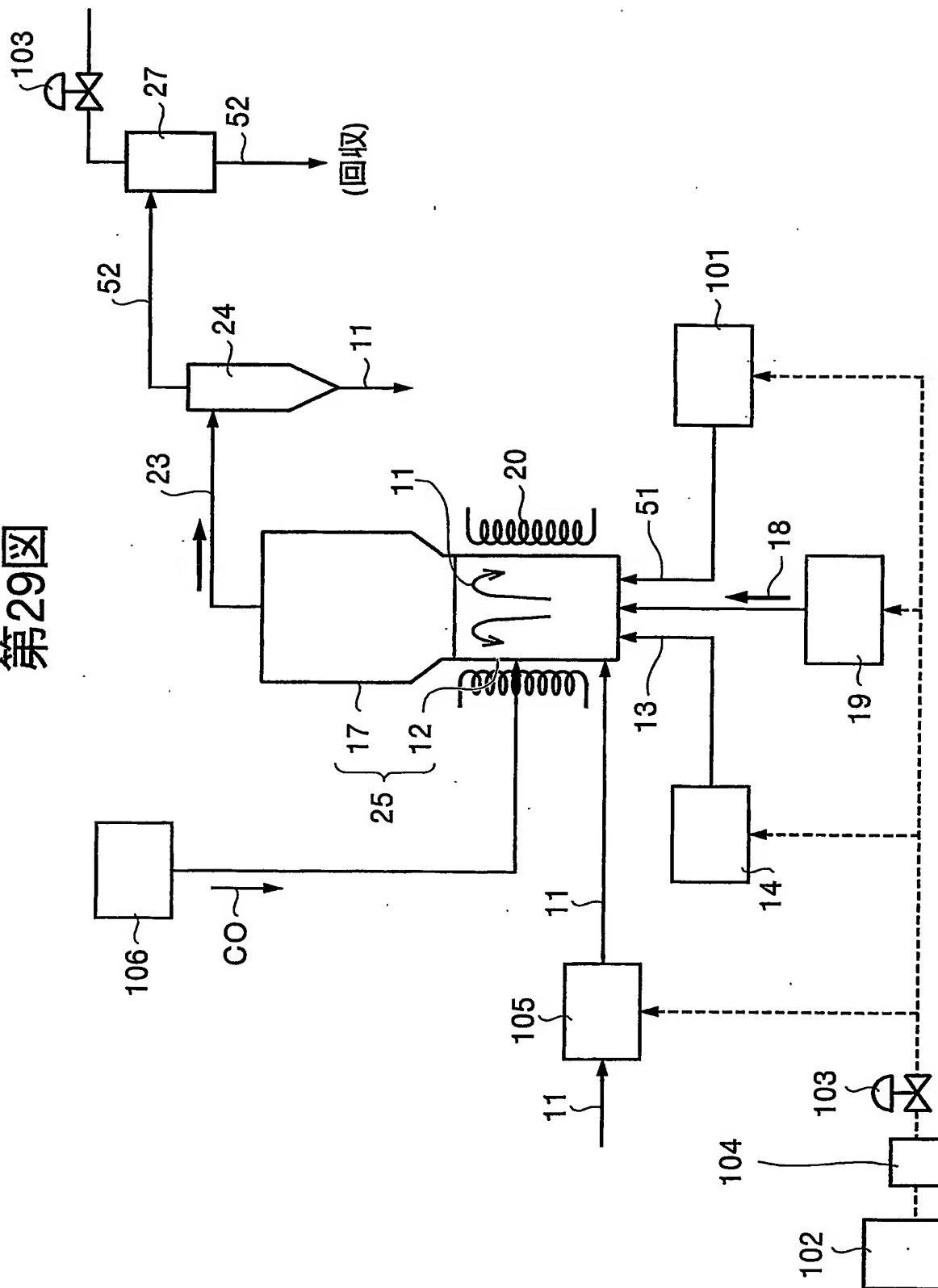
第27図



第28図

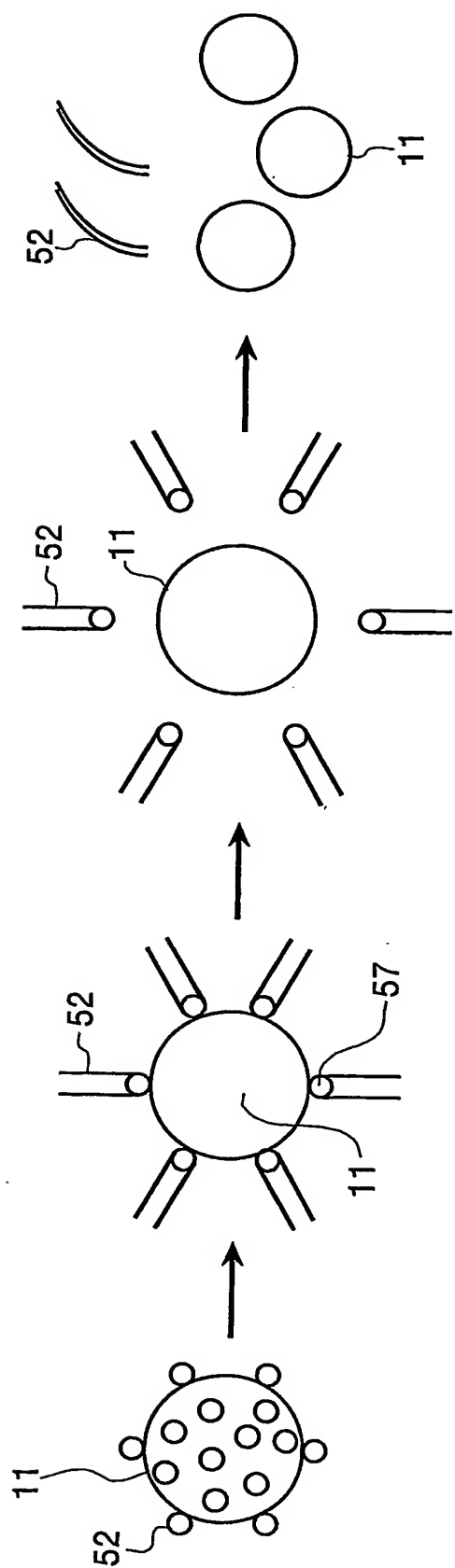


第29図

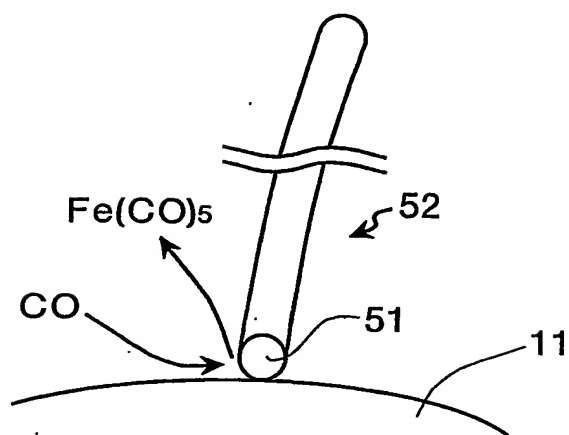


26/41

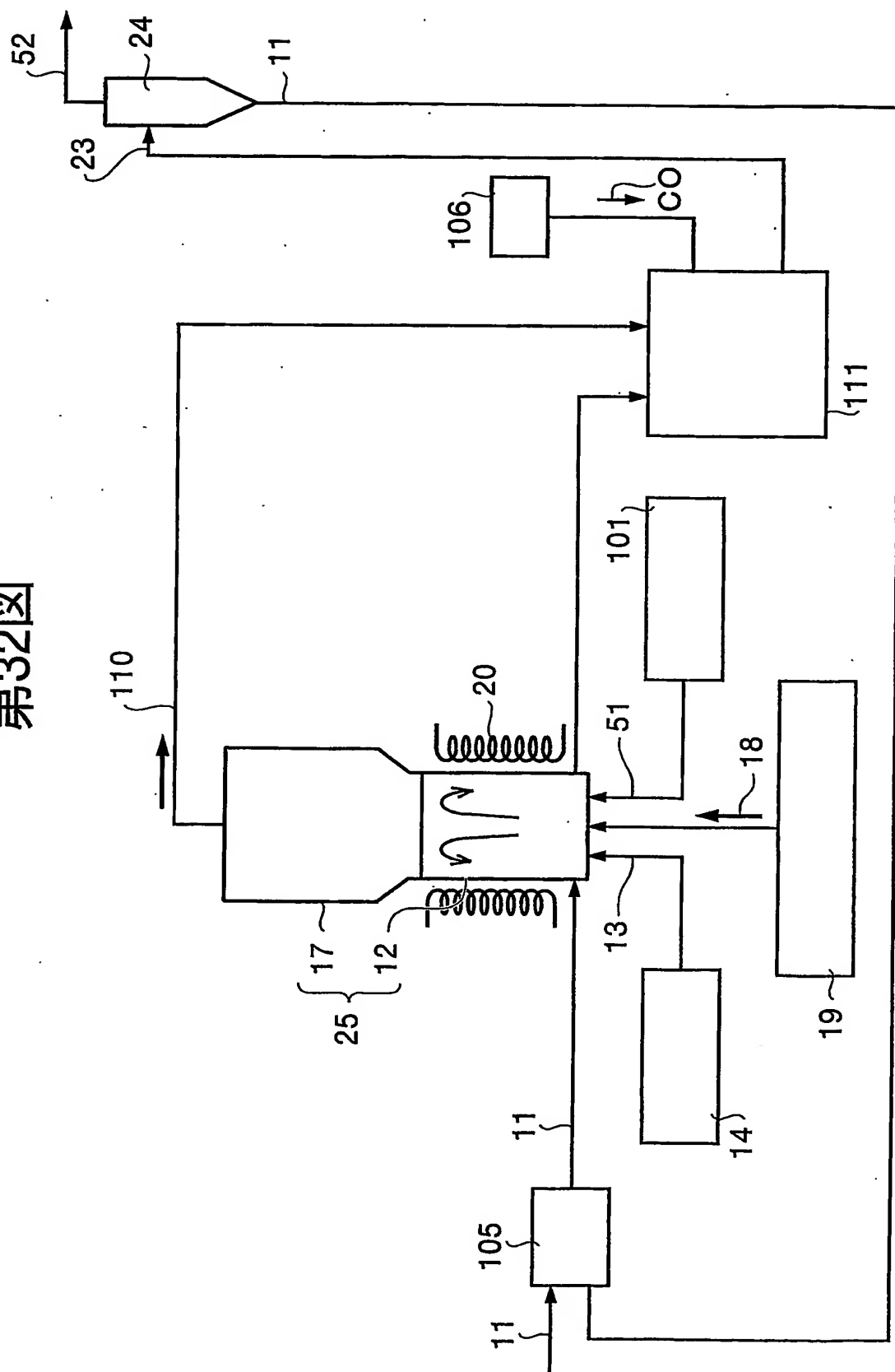
第30図



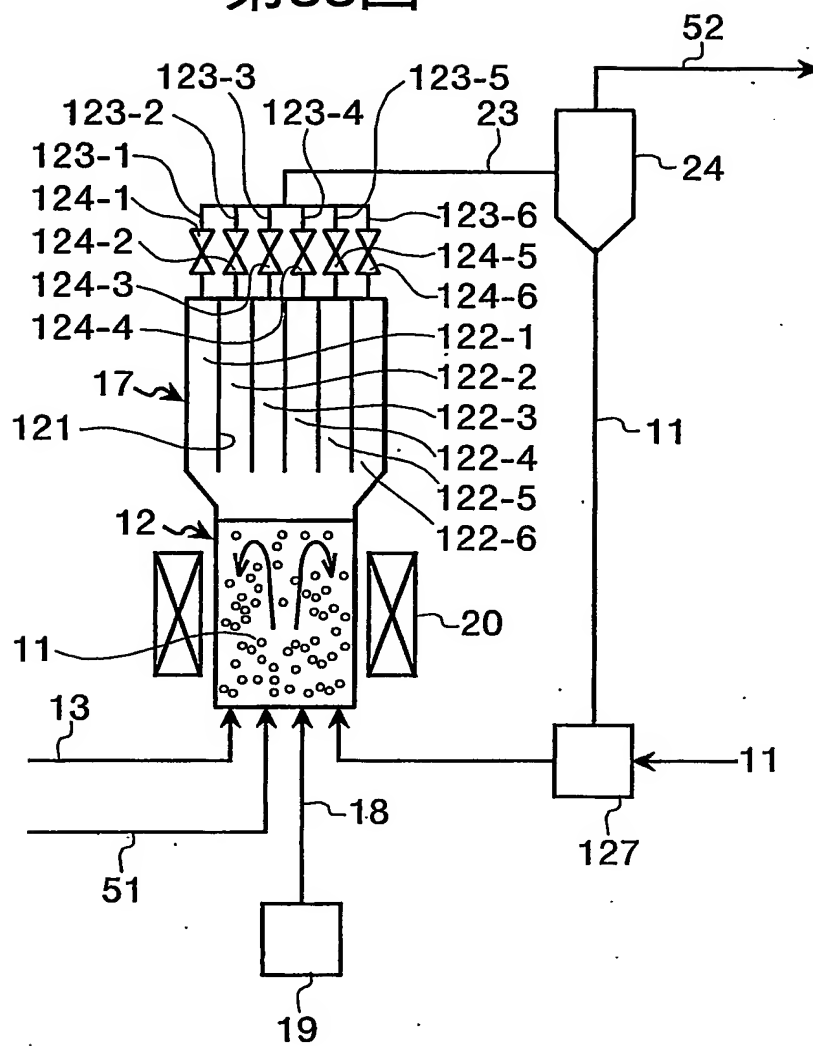
第31図



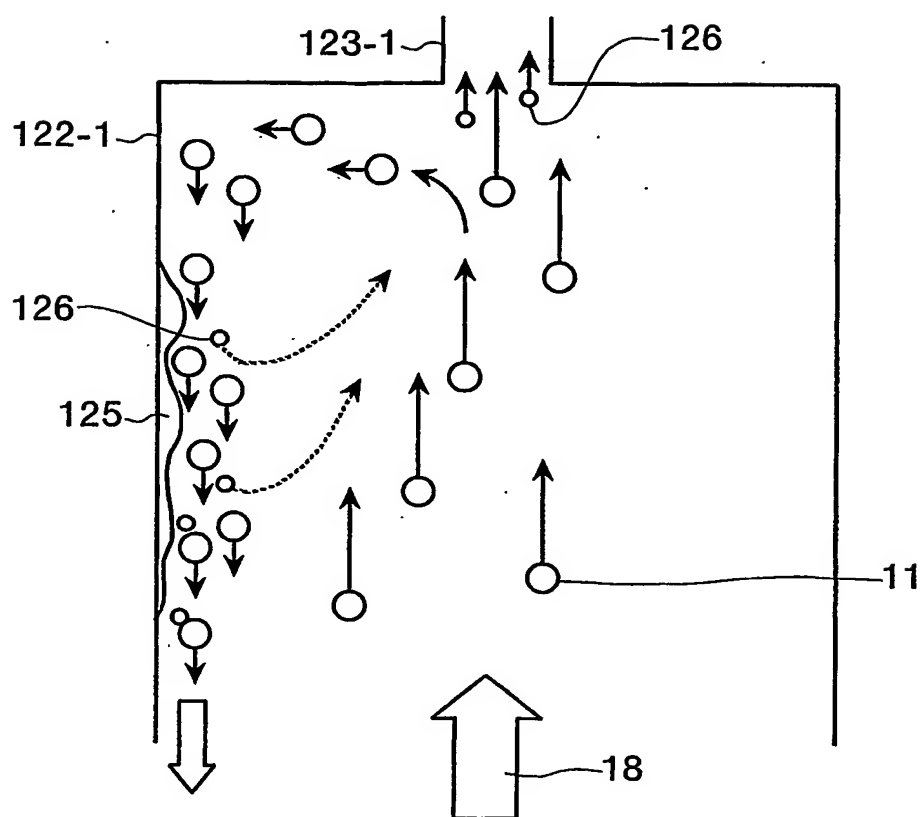
第32図



第33図

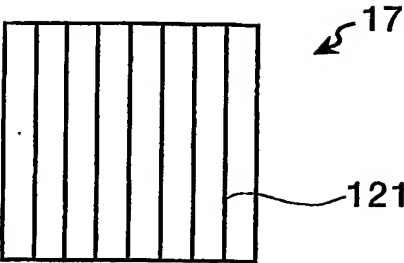


第34図

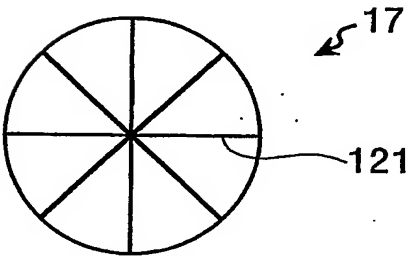


第35図

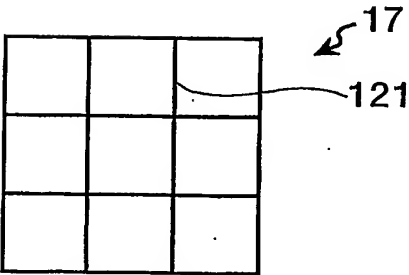
(a)



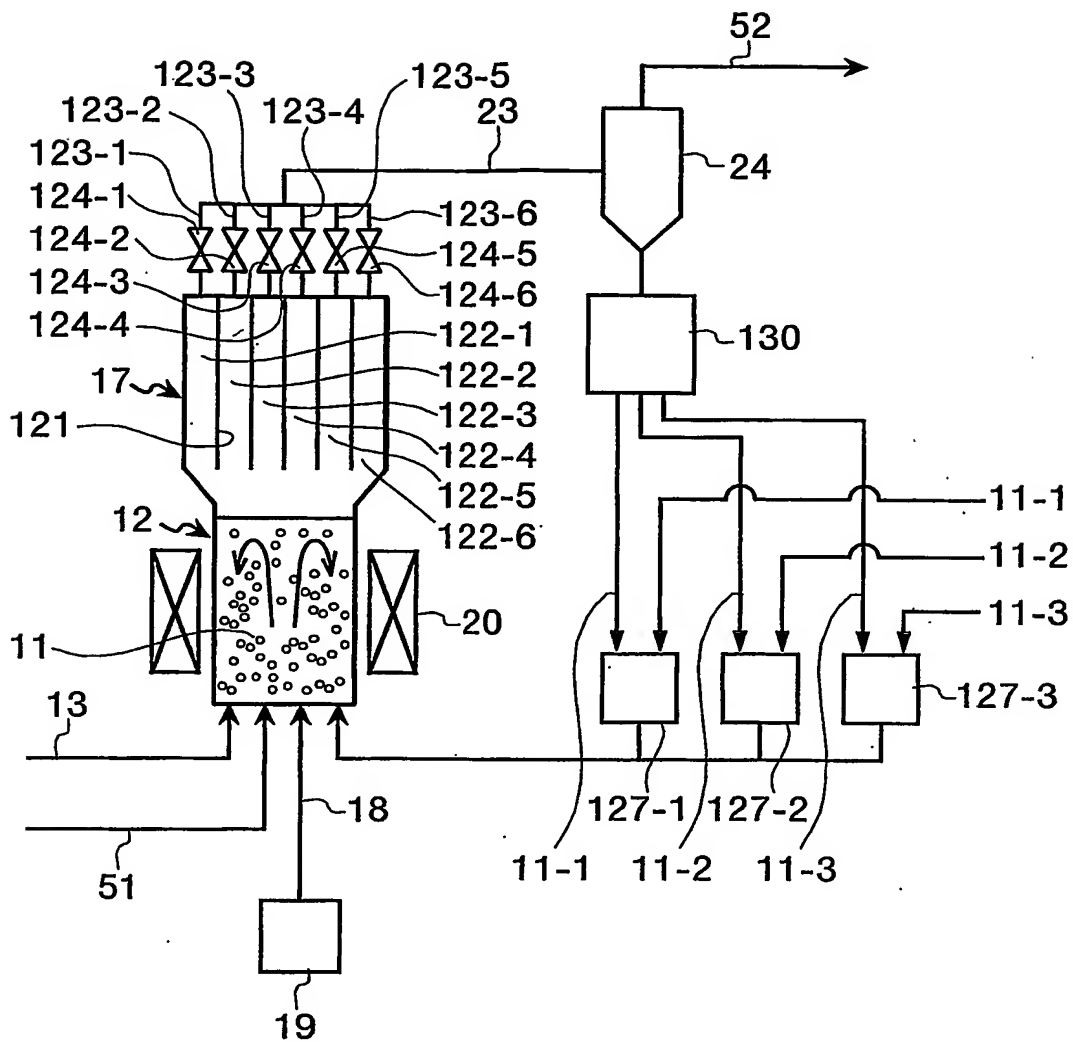
(b)



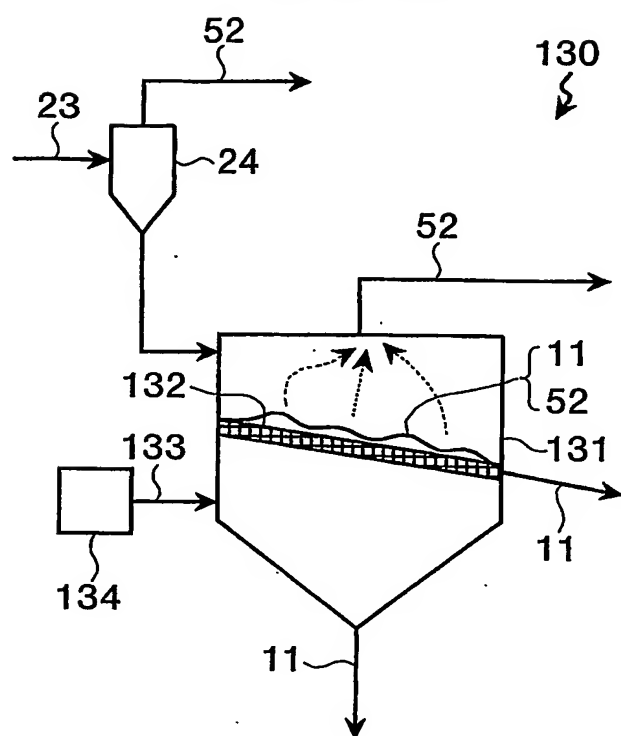
(c)



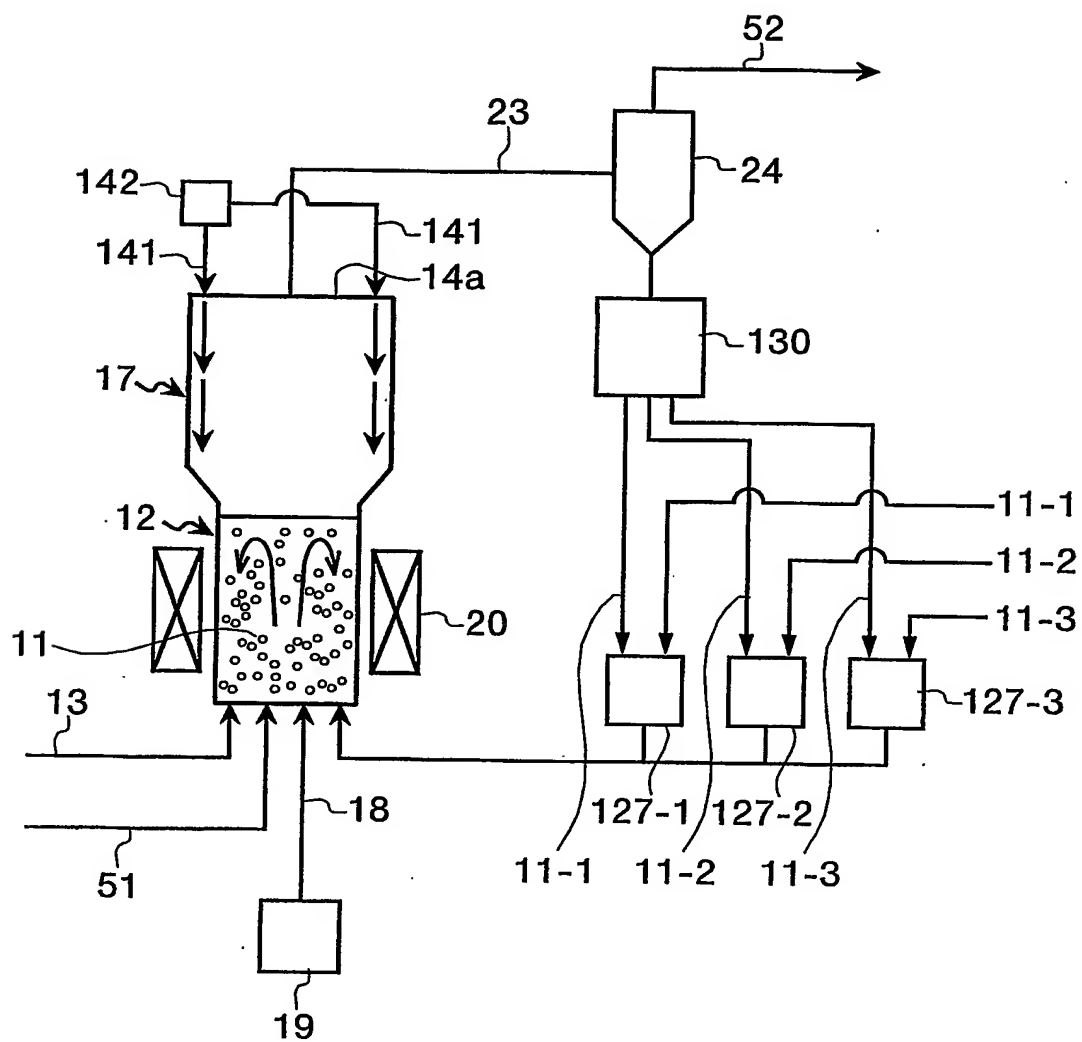
第36図



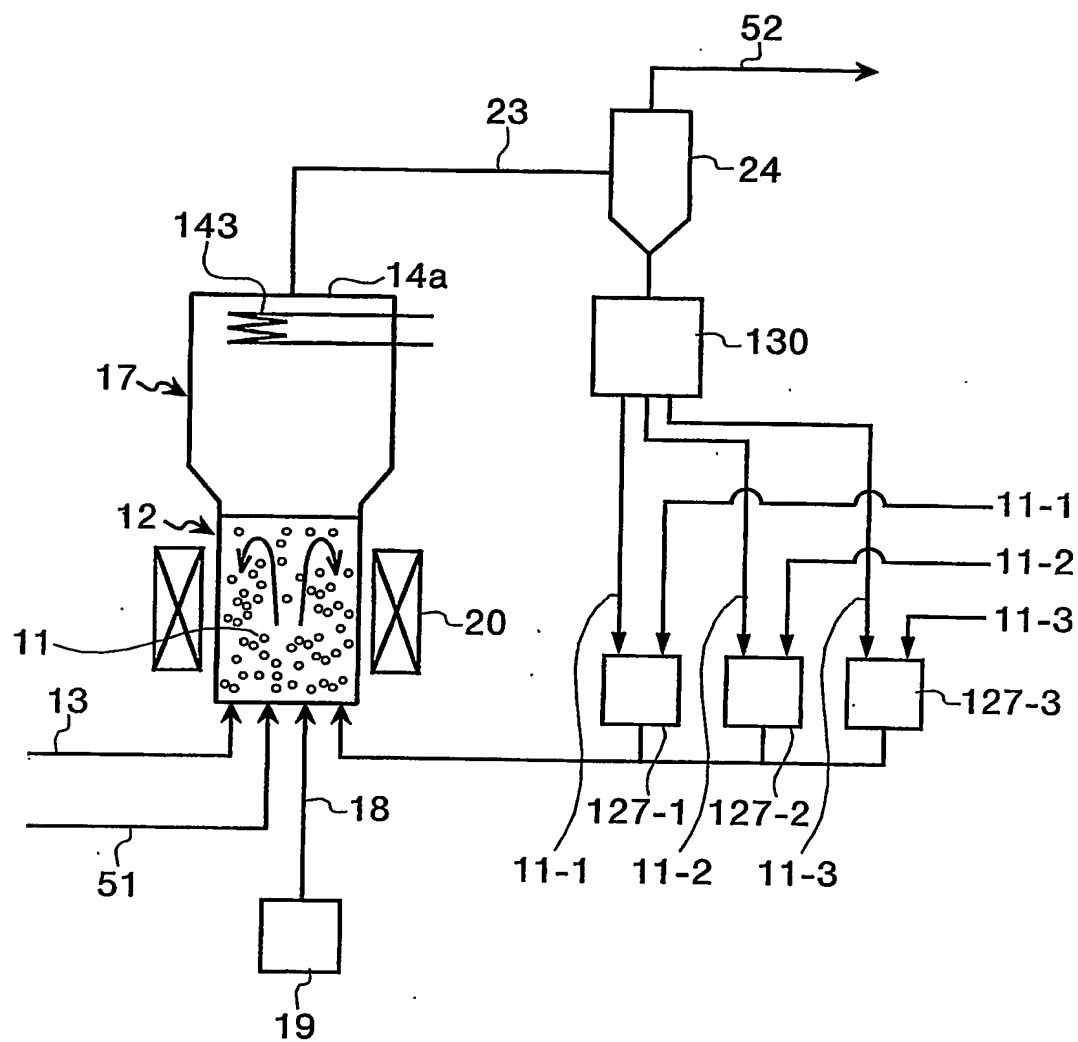
第37図



第38図

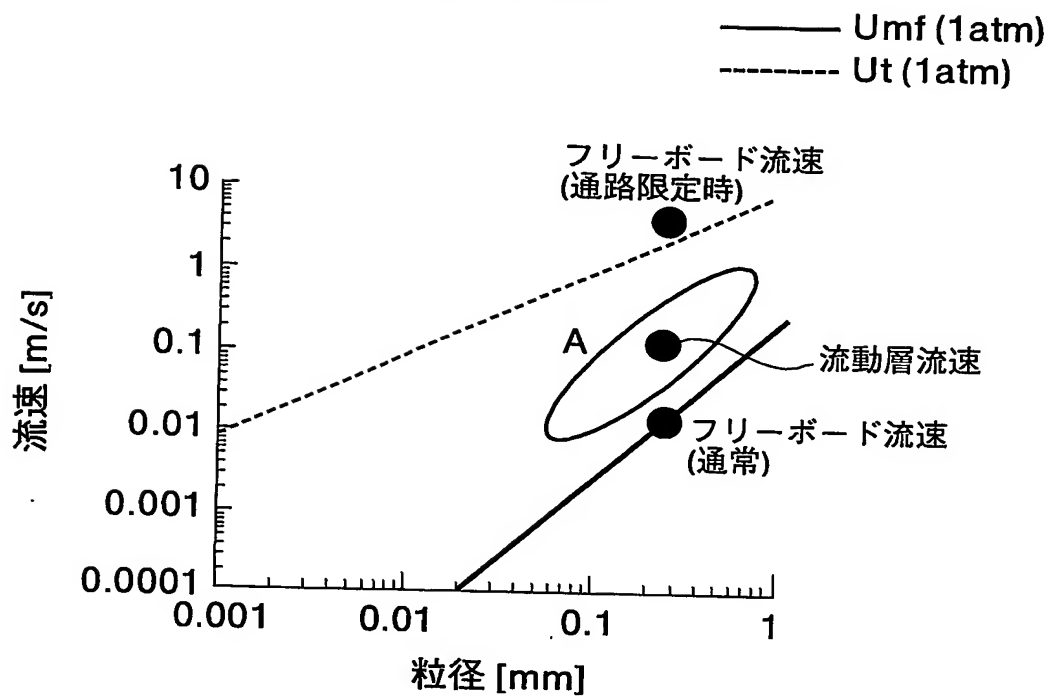


第39図

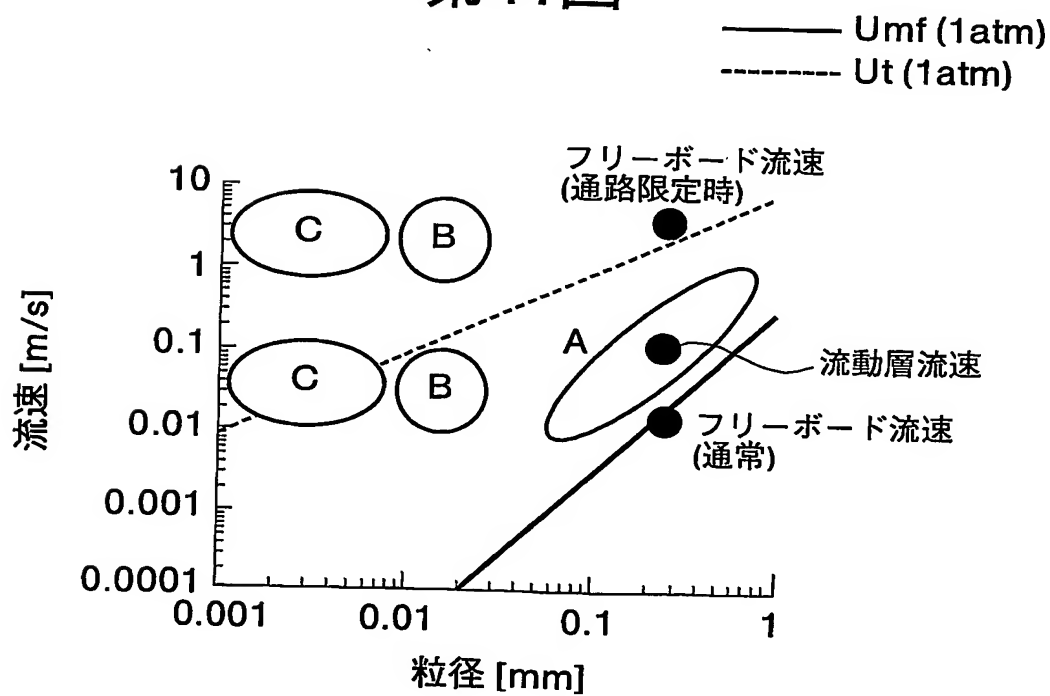


36/41

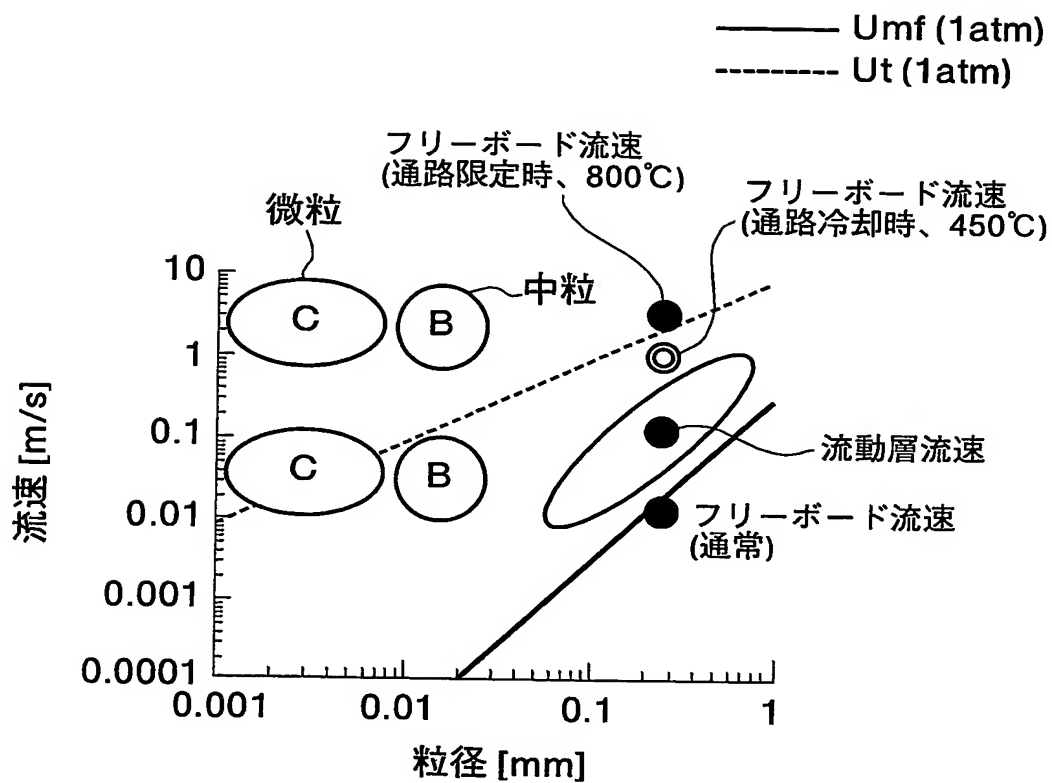
第40図



第41図



第42図



第43図

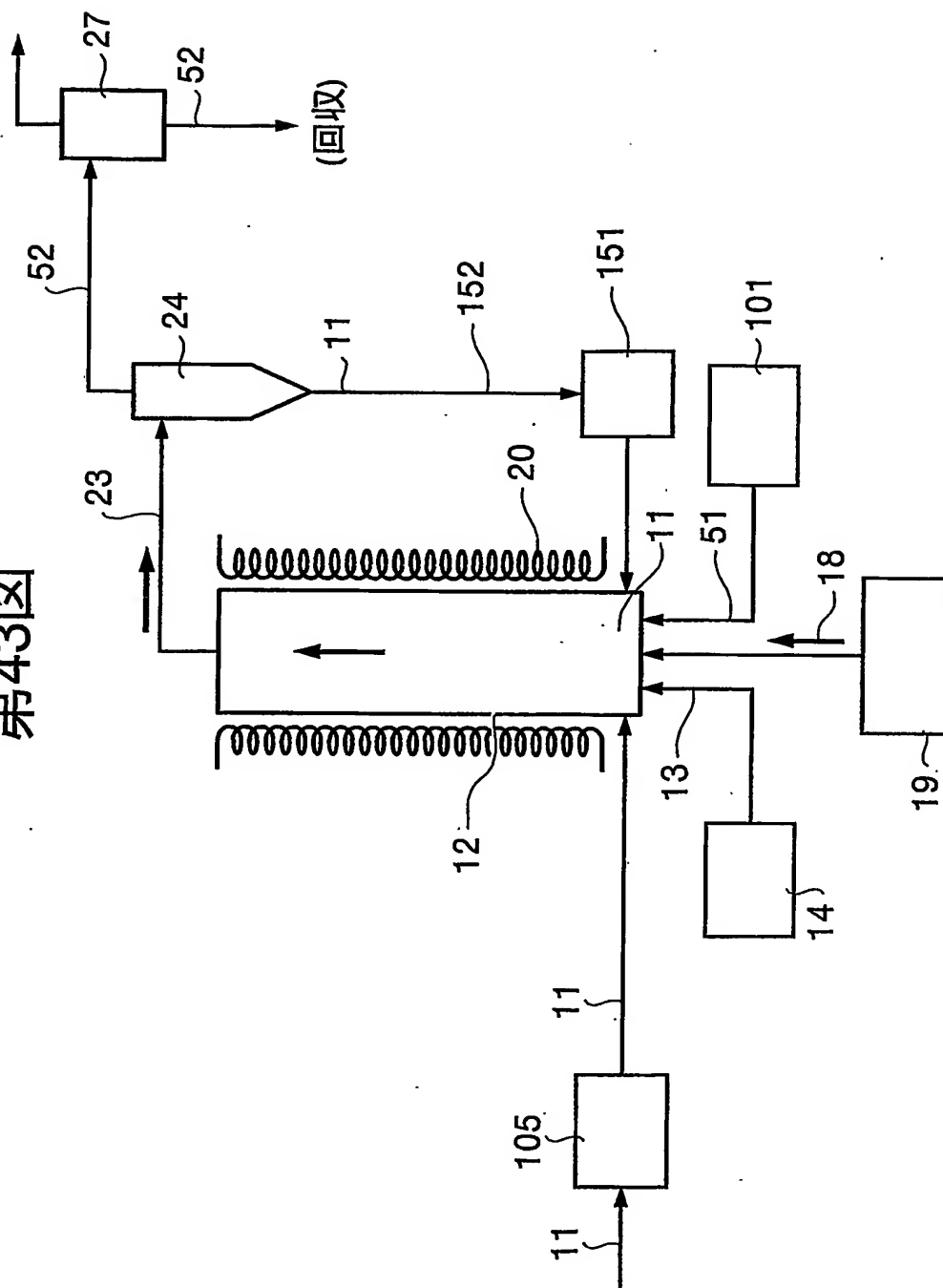
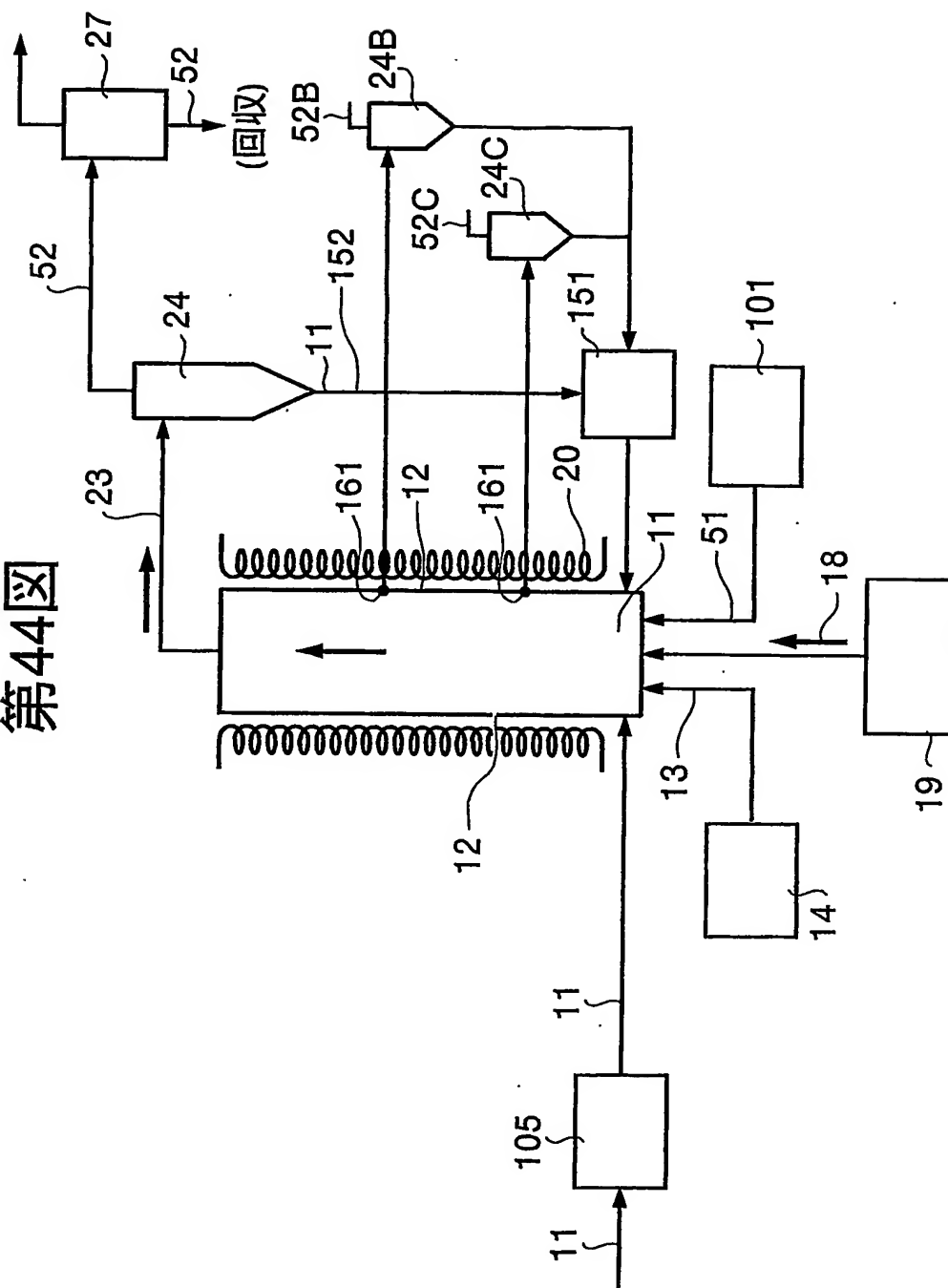
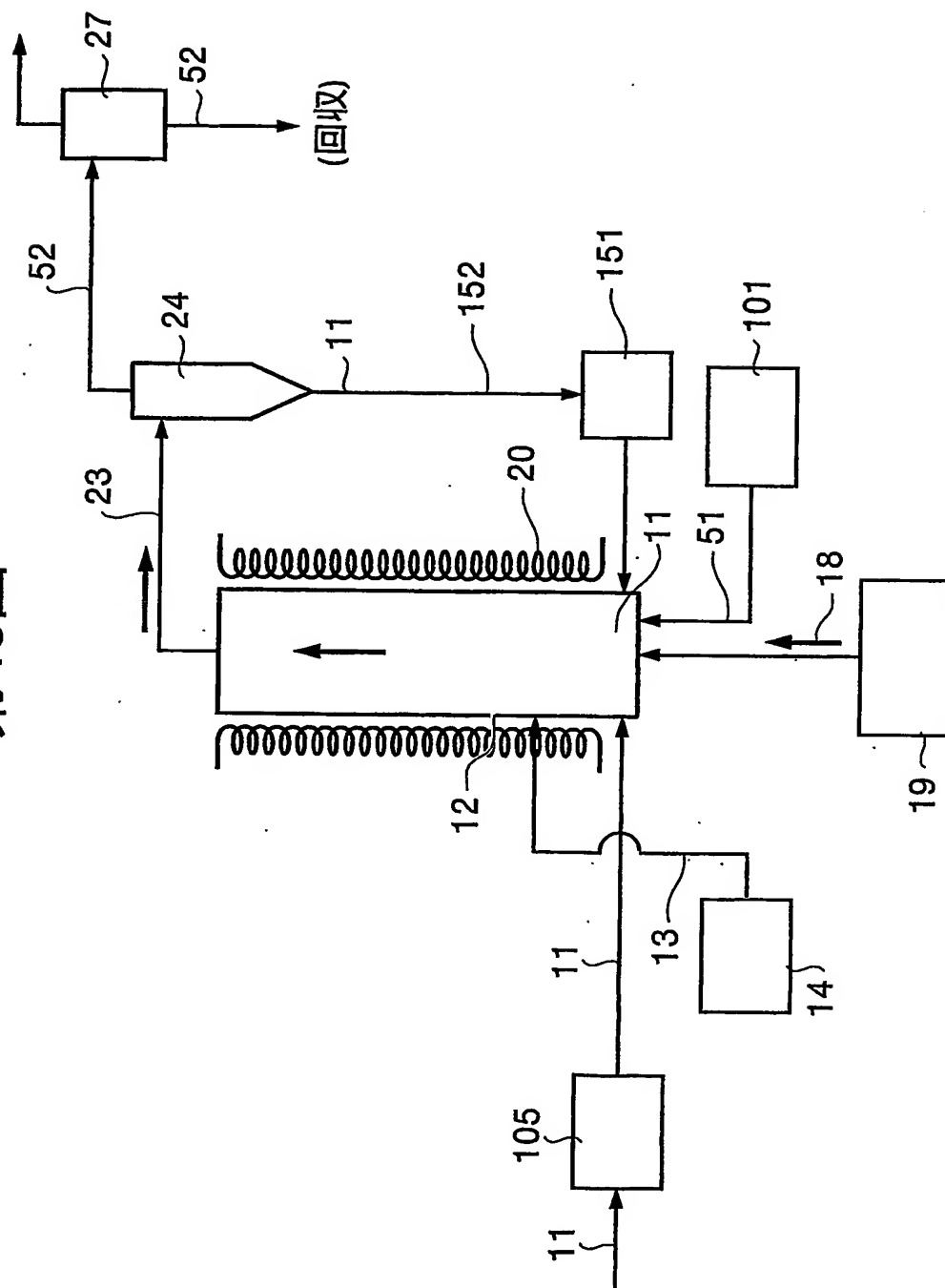


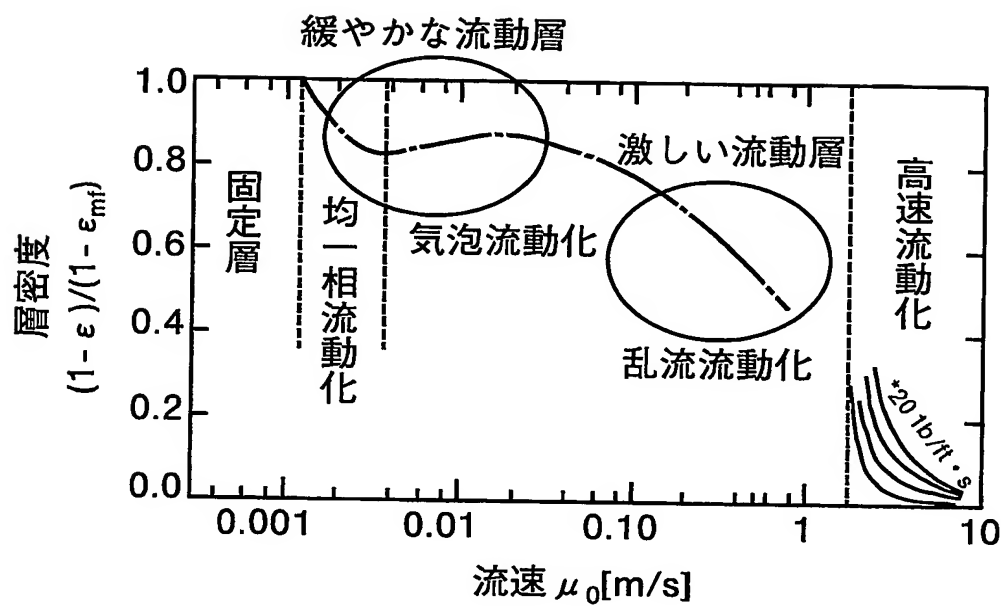
图 44 第 4



第45図



第46図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F9/127, 9/133, C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F9/127, 9/133, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 87/07559 A (HYPERION CATALYSYS INTERNATIONAL, INC.), 17 December, 1987 (17.12.87), Claims; page 15, lines 1 to 27 & AU 8777032 A & AU 637429 B & CA 1321863 A & DK 8800542 A & EP 270666 B & IL 82787 A & JP 8-199431 A & JP 8-246308 A & JP 2788213 A & JP 2862227 A & JP 63-503555 A & NO 8800513 A & US 5165909 A 	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	& US 5578543 A & US 5650370 A & ZA 8704090 A WO 01/94620 A (THE BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF OKLAHOMA), 13 December, 2001 (13.12.01), Claims; Fig. 1 & CA 2410934 A & US 6413487 A & EP 1296891 A & US 5589192 A & US 6235674 B & AU 6529801 A & US 2002/131910 A1 & CN 1431968 T	1-11, 14, 19-26, 28-34 12, 13, 15-18, 27, 35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F9/127, 9/133, C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F9/127, 9/133, C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 87/07559 A (HYPERION CATALYSYS INTERNATIONAL, INC.), 1987. 12. 17, Claim 第15頁第1-27行,	1-11, 14, 19-26, 28-34
A	&AU 8777032 A &AU 9066660 A &AU 637429 B &BR 8707338 A &CA 1321863 A &DE 3751885 A &DK 8800542 A &EP 270666 A &EP 270666 B &FI 8800546 A &IL 82787 A &JP 1-131251 A	12, 13, 15-18, 27, 35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 03. 2004

国際調査報告の発送日

16. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

印

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&JP 8-199431 A &JP 8-246249 A &JP 8-246308 A &JP 3-77288 B &JP 2788213 A &JP 2860276 A &JP 2862227 A &JP 8-26164 A &JP 63-503555 A &KR 9004784 B &NO 8800513 A &NO 176929 B &US 5165909 A &US 5171560 A &US 5578543 A &US 5589192 A &US 5650370 A &US 6235674 B &ZA 8704090 A	
X	WO 01/94620 A (THE BOARD OF REGENTS OF THE UNIV	1-11, 14, 19-2
	ERSITY OF OKLAHOMA) , 2001. 12. 13, Claim 第1図	6, 28-34
A	&CA 2410934 A &AU 6529801 A	
	&US 6413487 A	12, 13, 15-18,
	&US 2002/131910 A1	27, 35
	&EP 1296891 A &CN 1431968 T	